
NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274178 4

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TOME LIV.

IMPRIMERIE DE Ve THUAU,
RUE DU CLOÎTRE-ST.-BENOÎT, N. 4.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR MM. GAY-LUSSAC ET ARAGO.

TOME CINQUANTE-QUATRIÈME.

A PARIS,

CHEZ CROCHARD, LIBRAIRE,

RUE ET PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, N° 13.

1833.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Considérations sur la Composition des Atomes organiques ;

PAR J. J. BERZÉLIUS.

(*Jahresbericht de Berzelius*, n° 13, pag. 189.)

Les travaux qui ont été faits depuis la publication du dernier volume de ma *Revue annuelle* ont considérablement étendu nos connaissances dans la chimie organique, et particulièrement ont fait faire un pas de plus à nos idées sur la composition des corps organiques. Il reste encore cependant un point difficile à résoudre : quelles sont les combinaisons de la nature organique que l'on doit regarder comme atomes composés du premier ordre ? Les opinions ont été divisées. Dans la nature organique, l'oxigène est un élément si ordinaire de

ce que nous regardons comme atome composé du premier ordre, que nous pouvons mettre au rang des exceptions les cas qui se sont autrement présentés à nous. Comme pour diriger notre jugement dans cette haute partie de la science, nous n'avons d'autre moyen que celui de comparer et d'observer les lois de la nature que l'expérience met à notre portée, il en résulte que les comparaisons ont été faites de différentes manières. Les deux forces opposées qui paraissent présider aux combinaisons chimiques, ont conduit, dans la manière d'envisager la composition organique, à former les divisions binaires d'après lesquelles les atomes plus composés, tels que les atomes ternaires ou quaternaires, sont décomposés en atomes binaires ou en un atome simple et un atome binaire. Il y a presque autant de théories à ce sujet que de personnes qui en ont parlé; et c'est tout naturel.

Pour m'exprimer avec plus de facilité, je me servirai dans la suite de deux espèces de formules pour la composition des corps organiques. J'appellerai les unes *empiriques;* elles résultent immédiatement d'une analyse exacte et sont invariables. Les autres, je les nommerai *rationnelles* parce qu'elles ont pour but de donner une idée des deux corps électro-chimiquement contraires dont on regarde l'atome comme formé, c'est-à-dire de faire voir la division électro-chimique de l'atome du corps analysé. La formule empyrique de l'alcool est $C^2 H^6 O$. Sa formule rationnelle varie suivant la manière de voir de chacun; elle peut être par exemple $C^2 H^4 + \underline{\dot{H}}$ ou $\underline{C}\ \underline{H}^3 + O$. Décider laquelle des deux est la vraie, c'est un problème difficile; seulement tout ce qu'on peut dire,

c'est que la formule rationnelle ne peut pas avoir plus de deux termes. On peut cependant la prendre dans une toute autre acception.

Choisissons pour exemple un corps inorganique, le séléniate d'oxidule d'étain. Sa formule empyrique serait $Sn\ Se\ O^4$. D'après la rationnelle, nous le regardons comme composé de $\dot{Sn} + \dddot{Se}$. La raison en est que ce corps peut être formé avec ces deux combinaisons, et que si l'on ajoute de l'alcali, il se sépare de l'oxidule d'étain d'un côté, et du séléniate de l'alcali, de l'autre. Mais en approfondissant davantage, nous trouvons bientôt des raisons aussi valables pour adopter une autre manière de voir et qui n'a pas moins de vraisemblance. Si l'on fait digérer de l'acide sélénique aqueux avec de la tournure d'étain, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient du séléniate d'oxidule d'étain. Dans cette circonstance, l'étain métallique s'est combiné avec un corps qui n'est plus de l'acide sélénique, mais qui est représenté par $Se + 4\ O$, et qui est chassé de sa combinaison avec l'hydrogène par l'étain, de même que de son côté l'étain est précipité par le zinc de cette dernière combinaison.

Nous pouvons donc adopter la formule rationnelle $Sn + \ddddot{Se}$. On ne peut point objecter que l'on ne trouve pas $\ddddot{Se}$, car on ne trouve pas davantage $\dddot{Se}$, et, cependant, on l'admet dans la première formule. Maintenant exposons le séléniate d'oxidule d'étain à l'action de l'hydrogène ou du charbon, sous l'influence d'une température suffisante pour la décomposition, et nous allons obtenir du séléniure d'étain, et l'oxigène va se dégager, comme si

ce séléniure d'étain avait été combiné à de l'oxigène et formait du séléniate d'étain. On peut donc poser une troisième formule rationnelle $Sn\,Se + 4O$, d'après laquelle le sel serait un oxide d'un radical composé. On peut lui en ajouter encore une quatrième fondée sur ce que le soufre élimine le sélénium et convertit le sel en un sulfate ; enfin, il y en aurait une cinquième qui serait $\ddot{Sn} + \ddot{Se}$, c'est-à-dire, qui correspondrait à un sélénite basique d'oxide d'étain. Laquelle de ces manières de voir est la meilleure ? ou bien, sont-elles toutes bonnes? La réponse renferme une grande difficulté. Si l'on sort des idées atomiques et que l'on cherche à se représenter la construction mécanique des atomes composés, on trouve facilement que si la place relative des trois atomes élémentaires restait dans tous les cas invariable dans les atomes composés, toutes ces vues seraient également bonnes. Cependant il ne peut en être ainsi : car s'il était possible d'apprendre comment les atomes sont placés les uns par rapport aux autres, et que l'on pût ensuite rendre apparente cette disposition par une construction artificielle d'atomes représentans plus compliqués, il est probable qu'au premier abord chacun trouverait évident que les deux premières manières de voir sont également exactes ; qu'il est absolument indifférent de choisir l'une ou l'autre pour rendre sensibles les rapports de composition, pourvu que l'on conserve toujours la même. Mais depuis que l'expérience a fait connaître que le même nombre d'atomes simples peut se composer de diverses manières, et par là donner naissance à des corps de propriétés différentes ; que souvent, le même assemblage d'atomes élémentaires,

sous l'influence de circonstances données, s'arrange d'une autre manière en dégageant de la chaleur et produisant un corps tout nouveau, dès lors on voit évidemment que si *certaines* expressions atomiques peuvent être regardées comme également exactes, elles ne peuvent cependant pas l'être *toutes*, qu'ainsi, revenant aux formules que nous avons posées plus haut, personne ne s'attendra, en employant la potasse, à obtenir du séléniate de potasse et de l'oxidule d'étain, mais bien du sélénite de potasse et de l'oxide d'étain ; et c'est en effet ce qui arrive. Il faut naturellement en chercher la raison dans l'inégalité des positions relatives que, dans le dernier cas, prennent les atomes élémentaires dans l'atome composé, et dont il résultera la formule rationnelle $\ddot{Sn}\,\ddot{Se}$.

Puisque ces difficultés se présentent aussi dans les combinaisons inorganiques, il ne faut pas s'étonner de les rencontrer encore plus agrandies dans l'étude des combinaisons organiques.

Une manière d'exprimer la composition des oxides ternaires, dont beaucoup de personnes ont essayé, consiste à les regarder, conformément aux idées ordinaires que l'on a des sels inorganiques, comme formés de deux oxides, l'un d'hydrogène et l'autre de carbone, qui toutefois n'ont pas encore été obtenus isolés. Cette manière de voir n'engage à rien ; on répartit l'oxigène à son gré. Mais elle n'éclaircit rien, et n'a rien de spécieux; elle a été présentée diversement par diverses personnes, et c'est en quelque sorte une pure fiction, à laquelle on ne peut trouver d'autre raison, si ce n'est qu'elle permet de regarder les corps composés comme divisibles, en

corps binaires, d'après la théorie électro-chimique.

D'autres veulent, au contraire, que le charbon soit combiné à de l'eau; ainsi Prout, par exemple, a cherché à présenter ainsi la composition des matières végétales qu'on emploie comme moyens nutritifs. Suivant d'autres, MM. Herrmann (1) et Dumas, par exemple, de l'hydrogène carboné ou un oxide du carbone seraient combinés à de l'eau ou à un oxide d'hydrogène.

Je veux enfin parler de la théorie que j'ai cherché à faire valoir dans mon traité de chimie : j'ai dit que les atomes composés du premier ordre, dans la nature organique, doivent être considérés comme des oxides de radicaux composés qui, dans leur ordre, sont formés de charbon et d'hydrogène dans divers rapports, ou bien de charbon, d'azote et d'hydrogène. Dans ce cas, un corps composé de trois ou quatre élémens doit être considéré comme électro-chimiquement divisible en un élément électro-positif et un électro-négatif, et si l'oxigène est un de ces élémens, il est plus vraisemblable de

---

(1) (Berzélius, *Jahresbericht*, n° 11, p. 210.) La théorie de Herrmann ressemble à celle qu'a donnée Gusserow dans un écrit particulier intitulé : *Chimie de l'organisme*, Berlin, 1832. La seule différence est que les atomes organiques de Herrmann, d'après une théorie électro-chimique mieux entendue, se composent seulement de deux combinaisons binaires, tandis que d'après Gusserow, ils sont formés de trois à quatre composés binaires. Par exemple, l'acide acétique, d'après Gusserow est exprimé par $\dot{C} + 2\dot{H} + C^3 + H^4$; l'acide mucique par $4\dot{C} + 2\dot{H} + 2\,C\,\underline{H} + 2\,\dot{\underline{H}}$; l'amidon par $8\,\ddot{C}\,\underline{H} + 4\,\dot{\underline{H}} + 6\,\dot{C} + \dot{H}$. Mais avec de semblables hypothèses, on ne peut sûrement se rendre compte de la complexion des matières organiques.

le décomposer en oxigène et en un corps composé oxidable qui joue le même rôle dans la combinaison que les radicaux simples dans les oxides inorganiques.

La nature inorganique nous fournit aussi des exemples de cette sorte, sur lesquels on a toujours été d'accord, par la raison qu'il a paru naturel d'adopter pour des corps inorganiques des vues puisées dans la nature inorganique. Je veux parler ici des acides cyanique et hydrocyanique que nous n'avons jamais fait de difficulté à regarder, l'un comme $\underline{C}\,\underline{N} + O$ ou bien $\underline{\dot{Cy}}$, l'autre comme $\underline{C}\,\underline{N} + \underline{H}$ ou $\underline{Cy}\,\underline{H}$, par analogie avec les hydracides des salificateurs.

D'après cela, il paraîtra tout naturel, si l'on trouve du charbon combiné à de l'oxigène ou à un autre corps autre que l'azote, pour former un oxide ou un acide, de ne pas changer ses idées sur la constitution intime du composé, et de représenter des combinaisons de carbone et d'hydrogène avec l'oxigène, d'après les mêmes règles qui servent à représenter des combinaisons de carbone et d'azote avec l'oxigène. Poussons l'examen encore plus loin, et nous verrons le radical composé devenir aussi l'objet d'une division électro-chimique ; il a son élément positif et son élément négatif, et lors même que le radical renferme trois élémens, il doit s'y trouver également deux élémens de signes contraires. Il serait cependant tout-à-fait inutile pour le moment d'examiner comment se fait cette division, parce que nos connaissances et notre expérience ne sont pas encore assez avancées pour cela.

Dans cette circonstance, il est tout aussi difficile de

prouver une théorie que d'en contredire une autre, car ici tout aboutit à un pouvoir plus ou moins grand d'approcher de la vérité par des conjectures, et l'on peut bien de cette manière arriver à la vérité, sans être soi-même convaincu qu'on y est parvenu et sans pouvoir en convaincre les autres.

Néanmoins, comme j'ai accordé la préférence à une manière de voir qui me *semble* la plus vraisemblable, je regarde comme de mon devoir de rendre justice aux idées que M. Dumas a émises dans son mémoire sur les éthers. D'après elles, l'huile de vin ou la combinaison $C^4 \underline{H}^4$ pour laquelle j'ai proposé le nom d'*éthérine* (voyez le dernier volume de ma *Revue annuelle*, page 311), serait une base salifiable susceptible de se combiner avec l'eau ou avec les acides. L'éther serait son premier hydrate, l'alcool formerait le second, et les éthers qui contiennent des acides nous représenteraient les sels de l'éthérine. Cette façon d'envisager les combinaisons fournit des explications si simples de beaucoup de phénomènes, et paraît suivre dans un si grand nombre de cas le mode de combinaison ordinaire des bases, qu'elle mérite assurément toute l'attention qu'on lui a donnée. Si l'on adopte par exemple la lettre E pour représenter l'éthérine $=$ $C^4 H^4$, on obtiendra les formules suivantes qui sont extrêmement simples (1) :

---

(1) Dans une lettre que j'ai adressée à MM. Liebig et Wöhler, et que le premier m'a fait l'honneur d'insérer dans le Journal de pharmacie qu'il rédige avec MM. Geiger et Brandes, j'ai fait une proposition fondée sur ce principe pour avoir des formules ra-

$E\dot{\underline{H}}$ = éther	$E\dddot{\underline{N}} + \dot{\underline{H}}$ = éther nitrique.
$E\dot{\underline{H}}^2$ = alcool	$E\dddot{\underline{C}} + \dot{\underline{H}}$ = éther oxalique.
$E\underline{H}\,\underline{Cl}$ = éther muriatique	$E\dddot{S}^2 + 2\dot{\underline{H}}$ = acide sulfovinique.

Néanmoins la simplicité de ces relations ne peut servir à prouver leur exactitude, car il pourrait y en avoir d'aussi simples. Déjà dans la *Revue annuelle* de 1828 (n° 8, page 292 de la traduction), j'ai dit quelles étaient mes raisons pour ne pas partager la manière de voir de M. Dumas à ce sujet, et cela ne m'a pas empêché de l'adopter plus d'une fois comme m'étant plus commode. Je parlerai maintenant des raisons qui se sont jointes plus tard aux premières pour me décider à ne pas regarder cette manière de voir comme exacte.

Dans ma dernière *Revue annuelle*, j'ai fait mention d'une analyse de l'acide sulfovinique de MM. Liebig et Wöhler, par laquelle ces chimistes distingués prouvent que cet acide pouvait être considéré comme une combinaison d'un nombre égal d'atomes d'acide sulfurique et d'alcool, que l'atome de cet acide était apparemment composé de deux atomes d'alcool et de deux atomes d'acide sulfurique, et fournit un sel neutre lorsqu'on le combine avec une base contenant un atome d'oxigène, tandis que l'acide sulfurique, s'il était dans son état ordinaire, donnerait un sulfate double.

---

tionnelles de plusieurs combinaisons. Je dois répéter ici que ces formules ne doivent pas être considérées comme des expressions exactes, avant qu'on ne l'ait prouvé rigoureusement. Je ne les ai point données dans l'intention de faire voir que j'ai la conviction qu'elles sont les vraies formules rationnelles.

Dernièrement, M. Pelouze a fait voir d'une manière semblable que l'acide phosphovinique, que l'on connaît depuis long-temps, se compose d'un atome d'acide phosphorique et de deux atomes d'alcool, et que là, toute la quantité d'acide se combine à une autre base sans que l'alcool soit éliminé; de sorte que l'acide le retient à une température à laquelle cette combinaison abandonne son eau de cristallisation. Cette circonstance permet une analyse plus sûre du corps combustible qui est combiné avec le phosphate, et sa composition peut être déterminée avec plus de certitude qu'au moyen de l'acide sulfovinique.

Ces résultats donnent lieu à la question suivante : Ces combinaisons sont-elles formées d'acide, d'éthérine et d'eau, et cette dernière s'y trouve-t-elle comme eau de cristallisation, c'est-à-dire pour deux atomes contre un atome d'éthérine, de sorte qu'en ajoutant seulement ses principes constituans, on obtiendra la composition de l'alcool ?

Il me semble qu'on doit répondre négativement à cette question, parce que l'eau ne peut être séparée ni de l'acide ni de ses sels en quantité représentant deux ou un atome, et par conséquent elle appartient aussi essentiellement à la combinaison que, par exemple, un atome d'eau aux oxi-sels d'ammoniaque.

Une autre expérience de M. Magnus donne la réponse la plus décisive : il a trouvé que si l'on combine de l'acide sulfurique anhydre à de l'alcool absolu, il se forme un autre acide sulfovinique de propriétés totalement différentes, composé de 1 atome d'éther et de 2 atomes d'acide sulfurique, lequel, aussi bien que l'acide sulfovi-

nique ordinaire, fournit avec un atome d'une base contenant un atome d'oxigène, un sel neutre, mais très différent du sulfovinate correspondant.

La composition des deux acides diffère en ce que l'un contient un atome d'eau de plus que l'autre. D'ailleurs le rapport de l'acide sulfurique à l'éthérine est le même dans les deux acides. Il est donc évident que cet atome d'eau qui, dans l'un des sels, se trouve combiné au sulfate d'éthérine, ne s'y trouve pas comme eau de cristallisation, mais sous une toute autre forme; et cette forme ne peut pas être autre chose qu'une forme d'éther. Il en résulte, mais tout naturellement, que l'alcool et l'éther ne sont pas des hydrates d'une seule et même base, bien que l'on puisse présenter ainsi leur composition. S'il en est ainsi, les formules rationnelles $E + \underline{\dot{H}}$ et $E + 2\underline{\dot{H}}$ ne peuvent pas non plus être exactes, et l'alcool et l'éther, d'après les considérations qui précèdent, deviennent des corps de la nature des oxides à radical composé, et doivent être représentés, l'alcool par $\underline{C}\,\underline{H}^3 + O$ et l'éther par $\underline{C}^2\,\underline{H}^5 + O$. Dans le premier cas, l'atome d'alcool est de moitié plus léger que celui que nous donnait auparavant la formule $E\,\underline{H}^2$. Ainsi, l'expression $\underline{C}\,\underline{H}^3$ serait le radical de l'alcool, et $C^2\,H^5$ celui de l'éther.

Nous sommes redevables à M. Liebig de deux analyses qui tendent à développer d'une manière plus parfaite les vues qu'on vient d'exposer sur la composition de l'éther. Il a, en effet, analysé l'esprit pyroligneux, et l'a trouvé composé d'un atome d'éther et de 2 atomes d'oxigène, ce que l'on peut réduire à la formule ratio-

nelle $C^2 H^5 + O$. Cela veut dire que si l'éther est une combinaison d'un atome d'oxigène et d'un double atome de radical, l'esprit pyroligneux renferme un atome d'oxigène et un atome simple du même radical. D'après cela, la relation qui existe entre ces deux corps [illegible] la même que celle qui existe entre l'oxidule de mercure ou de cuivre et l'oxide de ces métaux.

M. Liebig a ensuite décomposé le liquide éthéré que Döbereiner a découvert, et l'a regardé comme identique avec l'éther oxigéné, bien qu'il se produise par une voie toute différente, savoir par l'action simultanée de la poudre noire de platine et de l'air atmosphérique, sur la vapeur d'alcool. M. Liebig a nommé ce liquide *acétal*, et il a trouvé qu'il contient un atome d'acide acétique et trois atomes d'éther. Comparons maintenant les combinaisons du radical de l'éther que nous connaissons jusqu'à présent, avec un radical inorganique simple, et représentons, pour plus de simplicité, le radical composé $C^2 H^5$ par Ae, nous aurons la série suivante :

Oxidule	$\dot{\underline{Ae}}$	= éther,
Oxide	$\dot{Ae}$	= esprit pyroligneux,
Chlorure	$\underline{Ae}\,\underline{Cl}$	= éther muriatique léger,
Brômure	$\underline{Ae}\,\underline{Br}$	= éther hydrobrômique,
Azoture	$\dot{\underline{Ae}}\,\dddot{\underline{N}}$	= éther nitrique,
Acétate	$\dot{\underline{Ae}}\,\overline{\dot{A}}$	= éther acétique,
Sous-acétate	$\dot{\underline{Ae}}^3\,\overline{A}$	= acétal.

Il manque le sulfure et le séléniure, mais je prophé-

tise leur découverte. Il manque aussi les combinaisons correspondantes à l'oxide ; cependant on peut dire qu'on n'en découvrira pas.

Au reste, je dois ajouter que, bien que ces considérations aient beaucoup en leur faveur, on ne doit les regarder que comme des probabilités qui veulent être confirmées par une plus grande expérience.

Conformément à ce qui précède, l'éthérine ou l'huile de vin n'est point un principe constituant de l'alcool ou de l'éther, bien qu'on puisse la retirer de ces dernières substances, et l'on ne peut déduire son poids atomique de celui de ces mêmes corps. Cependant c'est un corps qui entre en combinaison, et dont l'existence est prouvée par les sels d'éther de Zeise (ou mieux maintenant *sels d'éthérine*). Ces sels, en effet, perdent leur eau de cristallisation, ainsi que les autres, à 100° c., et laissent des sels inorganiques combinés à de l'éthérine (1).

(*Poggendorff's Ann.*, n° 8, 1833.)

De l'Action du Deutoxide d'azote sur les Sels de Protoxide de fer ;

PAR EUGÈNE PÉLIGOT.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences le 30 septembre 1833.

L'absorption du deutoxide d'azote par les sels de fer au minimum, signalée pour la première fois par Priestley,

---

(1) *Annales de Poggend.*, tome XXI, p. 497.

est encore regardée, malgré les expériences de Davy, comme un fait bizarre et inexpliqué. Ce célèbre chimiste constata, il est vrai, qu'une dissolution de sulfate de fer de 1,4 de densité absorbe les $\frac{68}{1000}$ de son poids de deutoxide d'azote; mais on conçoit qu'une semblable indication prouve simplement que l'absorption est considérable, et rien de plus.

Déterminer avec la précision que comporte l'état de la science la quantité de deutoxide d'azote absorbée par un poids donné d'un sel de protoxide de fer, fixer la nature du composé qui en résulte, et étudier les réactions qu'il peut produire, tel a été le but des recherches dont je viens soumettre les résultats au jugement de l'Académie.

Tous les sels de protoxide de fer solubles, sans exception, jouissent, quand ils sont dissous, de la propriété d'absorber, par leur contact avec le deutoxide d'azote, une proportion déterminée de ce gaz; l'acide du sel n'exerce aucune influence sur la combinaison, et la quantité de deutoxide d'azote absorbé est proportionnelle à la base.

Cette quantité a été déterminée au moyen des volumes et au moyen des poids. Ces deux méthodes qui, comme on le voit, doivent se contrôler mutuellement, s'accordent, autant que le permet la nature des produits.

On a fait usage, pour l'absorption en volumes, de cloches graduées, de gaz secs, de sels bien cristallisés, d'eau privée d'air, autant que possible, par l'ébullition.

Pour constater directement le poids du gaz absorbé, je me suis servi de l'appareil à boules que M. Liebig emploie pour peser l'acide carbonique dans les analyses organiques. Après avoir taré l'appareil vide, on

y introduit une certaine quantité de sel sec et cristallisé ; on pèse pour en avoir le poids, on ajoute une quantité convenable d'eau, et l'on fait de nouveau la tare de l'appareil ; on l'adapte ensuite, au moyen d'un tube de caoutchouc, au flacon de Woulf, duquel va se dégager le deutoxide d'azote desséché. A ce flacon communique d'ailleurs une source d'hydrogène dont on remplit les appareils, afin d'éviter la formation de l'acide hyponitrique, et qu'on supprime, quand tout l'air a été expulsé ; c'est alors seulement qu'on commence le dégagement de deutoxide d'azote. Pendant long-temps l'absorption est complète ; la liqueur se colore de proche en proche, et finit par paraître d'un noir intense ; mais comme l'excès de gaz qui se dégage entraîne avec lui de la vapeur d'eau, on lui fait traverser, avant de le perdre dans l'atmosphère, une colonne de chlorure de calcium pesée, où il dépose l'eau qu'il a enlevée à la dissolution saline.

Quand l'absorption est terminée, on bouche l'appareil et le tube à chlorure avec des boulettes de cire tarées ; précaution nécessaire pour éviter l'influence de l'air, tant sur l'atmosphère des appareils que sur la dissolution du sel. On pèse, et l'augmentation de poids donne le poids du gaz absorbé.

En opérant par ces deux procédés sur le protosulfate et le protochlorure de fer, j'ai obtenu les nombres suivans :

Sulfate de fer.

I. Matière : 3g,44 (qui représentent 2 grammes de sulfate anhydre).
Absorption : 138 cent. cub. (après toutes les corrections relatives à la température, à la pression et à la tension de la vapeur d'eau).
Pour 1 gramme de sel sec l'absorption est de 69 c. c.

II. Matière 1 gr. = 0,581 sulfate anhydre.
Absorption : 40,9 c. c.
Pour 1 gr. de sel sec, 70,3 c. c.

III. Matière : 2,846 = 1,236 sulfate anhydre.
Absorption : 87,1 c. c.
Pour 1 gr. de sel sec, 70,4 cent. cub.

Protochlorure de fer.

IV. Matière : 0,9.
Absorption : 68 c. c.
Pour 1 gr., 75 c. c.

V. Protochlorure cristallisé : 1g,807 = 1g,145 sel anhydre.
Absorption : 90 c. c.
Pour 1 gr, 74 c. c.

VI. Protochlorure anhydre : 0,812.
Absorption : 66,8.
Pour 1 gr, 74 c. c.

Absorption dans l'appareil de M. Liebig.

VII. Sulfate de fer cristallisé : $2^g,964$ = $1^g,71$. sel anhydre.

Poids du gaz absorbé : 0 gr. 157 = 116 c. c. en volume ou 9,1 pour cent en poids.

VIII. Sulfate de fer cristallisé : $4^g,2$.

Poids du gaz absorbé : $0^g,215$ = 159 c. c.

Pour 1 gr., 65,1.

En admettant qu'un atome de sulfate ou de chlorure de fer anhydres contenant 100 d'oxigène ou 442 de chlore (1 équivalent) absorbe 1 atome de deutoxide d'azote renfermant 50 d'oxigène, on trouve par le calcul que l'absorption serait :

Pour 1 gr. de sulfate sec, 66,7 c. c. en volume et 9,0 pour cent en poids.

Pour 1 gr. de chlorure sec, 71,1 c. c. en volume et 10,7 pour cent en poids.

L'absorption en poids, déterminée par le calcul, coïncide bien avec celle déterminée par l'expérience.

Il n'en est pas tout-à-fait de même de l'absorption obtenue par les volumes ; elle présente un léger excès qui tient à la propriété bien constatée que possède la combinaison d'absorber de l'oxigène aux dépens du deutoxide d'azote pour peroxider le fer, quand elle se trouve en présence d'un excès de gaz, après qu'elle en est saturée.

Le deutoxide d'azote absorbé par ces dissolutions ne change pas de nature. Le sel de fer reste constamment

à l'état de protoxide; on peut le recueillir, par l'application de la chaleur, tel qu'on l'a employé. Il se fait bien un peu de peroxide de fer, il se dégage bien un peu d'azote; mais cette décomposition partielle tient aux propriétés éminemment désoxidantes du protoxide de fer et se trouve en dehors des propriétés inhérentes au composé.

Ce qui prouve encore que le sel de fer n'a pas changé d'état, c'est que si l'on vient à évaporer la dissolution dans le vide, tout le deutoxide d'azote se dégage, et le sel de protoxide reste pur, sans altération aucune.

Je dois ajouter que le cyanoferrure de potassium ne donne point de bleu de Prusse avec cette combinaison; il se fait un précipité particulier, brun rougeâtre, floconneux, dans lequel le deutoxide d'azote est entraîné tout entier, car en opérant dans une cloche graduée, sous le mercure, en présence d'un excès de gaz, le volume de celui-ci ne change point; ce nouveau cyanure est très peu stable; au contact de l'air il devient bleu de Prusse à l'instant; c'est pourquoi il m'a été impossible de déterminer sa nature (1).

L'instabilité remarquable de ces composés rend surtout difficile à étudier l'action qu'exercent sur eux les

(1) Le phosphate de soude, et en général tous les sels solubles qui par double décomposition peuvent donner naissance à des précipités insolubles avec les sels de protoxide de fer, produisent avec ceux-ci, lorsqu'ils sont saturés de deutoxide d'azote, des composés dans lesquels ce gaz reste tout entier à l'état de combinaison. Le précipité formé par le phosphate de soude est brun-rougeâtre; il blanchit à l'air en se transformant en phosphate de peroxide de fer.

alcalis. Au moment du contact on voit apparaître un précipité blanc grisâtre qui bientôt passe au vert bleuâtre et au jaune comme l'hydrate de protoxide de fer; en même temps, il se dégage de l'azote. Il est probable que le deutoxide d'azote se précipite d'abord en combinaison avec le protoxide de fer; combinaison très éphémère, qui se détruit elle-même à l'instant pour donner naissance à du peroxide de fer; il ne se produit d'ailleurs ni du nitrate, ni de l'hyponitrite de la base employée; du moins il m'a été impossible d'en constater la présence.

En ayant égard à toutes les réactions, on pourrait croire, ce me semble, que dans ces composés le deutoxide d'azote joue un rôle analogue à celui de l'oxigène: il est au moins certain que le deutoxide qui entre dans la combinaison renferme précisément la quantité d'oxigène nécessaire pour peroxider le fer qui en fait partie; il ne l'est pas moins que ce deutoxide peut être séparé sous forme d'un sel insoluble par divers précipitans; qu'il peut même accompagner l'hydrate de protoxide de fer dans sa précipitation. Ainsi, en se renfermant dans les faits, on voit que c'est au protoxide de fer que le deutoxide d'azote se combine comme si de cette réunion résultait une nouvelle base.

Mais en considérant cette combinaison comme jouant le rôle de base à l'égard de l'acide sulfurique, par exemple dans le sulfate, il s'est formé un sel dans lequel l'oxigène de l'acide est à l'oxigène de la base comme 3 : 1 $\frac{1}{2}$, c'est-à-dire un sel basique si les lois ordinaires se conservent.

Cette considération m'a engagé à faire l'expérience suivante : au sulfate de protoxide de fer j'ai ajouté la

quantité d'acide sulfurique nécessaire pour que l'oxigène de ce dernier et celui de la base fussent dans le même rapport que dans les sulfates neutres : la dissolution de sel, ainsi préparée, a absorbé exactement la même quantité de deutoxide d'azote que la dissolution neutre. Mais l'aspect physique et l'instabilité du composé n'étaient en rien changés.

Dans ce dernier cas, l'acide sulfurique est-il réellement saturé en partie par le deutoxide d'azote? Est-ce là la véritable combinaison neutre, et l'autre n'est-elle qu'un sous-sel? C'est là une question dont la solution me paraît fort difficile dans l'état actuel des choses.

Le seul moyen d'y arriver était d'obtenir un produit cristallisé : j'ai tenté plusieurs expériences à ce sujet. Comme il importait avant tout d'éviter la présence de l'air et d'opérer néanmoins par évaporation spontanée, j'ai laissé long-temps dans une cloche de verre, une dissolution de sulfate de fer saturée de gaz en présence de fragmens de chlorure de calcium disposés convenablement pour dessécher sans cesse le deutoxide d'azote en excès et absorber ainsi l'eau de la dissolution sans être en contact avec elle; mais à une certaine époque de concentration, le sel, déjà placé dans un milieu oxidant, se peroxidait par la décomposition du gaz qu'il avait absorbé, de sorte que le produit desséché ne consistait plus qu'en sous-sulfate de peroxide de fer. On voit donc qu'il serait tout aussi difficile d'obtenir cette combinaison cristallisée que le protonitrate de fer au moyen du fer et de l'acide nitrique.

J'ai dû rechercher si quelques autres dissolutions métalliques ne produiraient point, en présence du deu-

toxide d'azote, des réactions analogues à celles produites par les sels de fer.

Ce gaz est absorbé par le protochlorure d'étain et le protonitrate de mercure ; mais les produits sont différens et ne se rapprochent nullement par leur nature de ceux que nous venons d'étudier.

Le protochlorure d'étain décompose le deutoxide d'azote et enlève à ce gaz la quantité d'oxigène qui lui est nécessaire pour se peroxider. Ce résultat pouvait être prévu ; car les sels de protoxide d'étain, pouvant désoxider les sels de peroxide de fer, on conçoit que l'équilibre entre le deutoxide d'azote et le sel d'étain ne peut exister comme pour les sels de fer, et que la réaction doit d'ailleurs marcher dans ce sens.

Une dissolution saturée de protonitrate de mercure en présence du deutoxide d'azote laisse, au bout d'un certain temps, déposer un sel cristallisé ; il s'est formé de l'hyponitrite de mercure, et comme ce sel est beaucoup plus soluble que le protonitrate, comme d'ailleurs l'action est progressive, celui-ci se précipite avec la forme cristalline ; dans ce cas, le gaz employé est absorbé sans résidu et en grande quantité.

On peut conclure de l'ensemble de ces faits que l'action du deutoxide d'azote sur les sels de fer est une action toute spéciale et qui n'a probablement point d'analogue dans la chimie minérale. Il aurait fallu sans doute des mains plus habiles pour décider les points que j'ai dû laisser douteux ; mais j'espère au moins avoir avancé la question d'un pas, en montrant que le deutoxide d'azote se combine réellement, et forme des composés définis avec les sels de protoxide de fer.

Sur la Composition de l'Acide méconique et de l'Acide méta-méconique (acide para-méconique de M. Robiquet);

PAR M. J. LIEBIG.

Je dois à l'obligeance de M. Robiquet une petite quantité des acides remarquables qu'il a le premier signalés dans l'opium, et j'en ai fait usage pour en faire l'analyse et lever ainsi quelques doutes sur leur composition qu'un examen attentif a dû faire naître dans l'esprit de quiconque a réfléchi à la production de ces acides l'un par l'autre.

En effet, mes expériences m'ont conduit à des résultats qui, non seulement prouvent que les deux acides ne sont pas isomériques, mais encore expliquent d'une manière très satisfaisante comment l'un d'eux donne naissance à l'autre. J'ai fait part à M. Robiquet de mes recherches, et je n'ai pas voulu en publier les résultats avant que ce savant distingué que des souffrances corporelles empêchent de faire lui-même toutes ses expériences, ne se fût convaincu, en les répétant, qu'il y avait une faute dans la détermination de l'hydrogène de ces substances. C'est à cette occasion qu'on a pu reconnaître l'importance de l'emploi de la petite pompe à air et son indispensabilité dans l'analyse organique.

Outre l'acide méconique de M. Robiquet, j'en ai analysé encore une autre quantité que j'avais préparée moi-même avec du méconate de chaux que je devais à

la complaisance de M. Merck. Je n'ai rien à ajouter à ce qui a été dit sur la préparation de cet acide ; le procédé de M. Robiquet le fournit parfaitement exempt de substances étrangères. L'acide méconique aussi bien que le méconate de chaux sont très bien décolorés par le charbon animal ; mais M. Robiquet a déjà fait remarquer, à ce sujet, que tous deux ont une très grande tendance à se combiner très intimement avec le charbon. On perd la plus grande partie de l'acide méconique si l'on n'a pas le soin de faire bouillir avec du carbonate de potasse le charbon qui a servi à sa décoloration.

Comme les deux acides méconiques ne possèdent pas la même composition, contrairement à ce qu'on avait conclu d'analyses antérieures, il en résulte que le nom d'acide *paraméconique* ne convient plus à celui qui se produit en faisant bouillir l'autre avec de l'eau. En attendant qu'on lui trouve un nom plus convenable, je l'ai appelé acide *métaméconique*.

Si l'on tient exposée à une ébullition continue une dissolution aqueuse d'acide méconique, il se dégage du gaz acide carbonique pur, et il se forme une sorte de matière extractive qui finit par colorer la dissolution en brun foncé ou en noir. Lorsqu'on arrose avec de l'eau de l'acide méconique cristallisé et que l'on porte le mélange à l'ébullition, on voit l'eau qui entoure l'acide, à la première application de la chaleur, se colorer en jaune citron sans qu'il se dégage d'acide carbonique. Si l'on prolonge l'ébullition, le mélange devient trouble et brun foncé; mais la quantité d'acide carbonique qui se dégage est incomparablement moindre que celle qui est mise en liberté dans l'ébullition de l'acide méconique cris-

tallisé avec de l'acide hydrochlorique fumant. Dans ce dernier cas, et aussi lorsqu'on décompose un méconate par de l'acide hydrochlorique bouillant, le dégagement du gaz carbonique donne lieu à une effervescence comme le ferait un carbonate; mais la formation de la matière extractive cesse complètement. On obtient de l'acide métaméconique à peine coloré, et qui ne possède une légère teinte rosée que lorsque l'acide muriatique employé contient des traces de fer.

La formation de cette matière brune n'est donc pas liée immédiatement à la formation de l'acide métaméconique, elle est sans contredit un produit de la décomposition de l'acide méconique; mais ce produit n'a aucune relation avec la composition de l'acide métaméconique, car ce dernier se forme dans deux circonstances différentes et avec les mêmes propriétés.

Pour déterminer l'eau de cristallisation de l'acide méconique, on a employé l'appareil dont on a donné la description dans un mémoire précédent, en le tenant entre 100 et 120 degrés. 2,566 gr. ont perdu 0,549 d'eau, ce qui fait 21 pour cent, et s'accorde avec l'expérience de Robiquet.

I.	0,805 g. ont donné	1,226 d'ac. carb. et	0,146 d'eau.
II.	0,948	1,445	0,181

En centièmes, on obtient :

	I.		II.
Carbone.......	42,11181	....	42,1472
Hydrogène.....	2,01517	....	2,1214
Oxigène.......	55,87301	....	55,7313

Pour déterminer le poids atomique, on s'est servi du méconate d'argent. On se procure ce sel facilement en mêlant une dissolution aqueuse d'acide méconique avec du nitrate d'argent neutre. Il se présente sous forme d'un précipité blanc éclatant qui, par le lavage et la dessication, se change en petites paillettes cristallines et brillantées.

J'ai dit, dans une autre occasion, que ce sel se dissout entièrement dans un peu d'acide nitrique concentré, et qu'en faisant chauffer cette dissolution, il se manifeste au bout de quelque temps une décomposition rapide, tandis qu'il se forme un précipité blanc caséeux. Ce précipité est du *cyanure d'argent pur*; chauffé à sec, il se fond, dégage du gaz cyanogène pur et laisse pour résidu de l'argent métallique.

Lorsqu'on chauffe du méconate d'argent sec, il se boursouffle faiblement et laisse de l'argent métallique d'un blanc éclatant. 0,361 gr. ont donné 0,179 de métal. On en déduit le nombre 1274,2596 pour le poids atomique de l'acide. Si l'on calcule d'après ce nombre ceux des analyses précédentes, on obtient, pour sa composition théorique :

		En centièmes.
7 at. carbone......	535,059	 42,460
4 hydrogène.......	24,936	 1,979
7 oxigène.........	700,000	 55,561
	1259,965	

La chaleur ne fait pas perdre d'eau de cristallisation à l'acide métaméconique; sa combustion par l'oxide de cuivre a donné les résultats suivans :

I. 0,403 gr. ont donné 0,677 ac. carb. et 0,095 d'eau.
II. 0,517 0,868 0,129

Ou en cent parties :

	I.		II.
Carbone	46,45	......	46,37
Hydrogène	2,61	......	2,77
Oxigène	50,94	......	50,86

D'autre part, 0,217 gr. de métaméconate d'argent ont donné, après avoir été calcinés dans un creuset de porcelaine, 0,085 d'argent; dans une seconde expérience, 0,257 de sel ont donné exactement 0,100 gr. de métal. Le premier nombre donne 1998 pour le poids atomique de l'acide ; le second donne 2021. En calculant d'après ces nombres les résultats des précédentes analyses, on en déduit pour l'acide métaméconique la composition suivante :

			en centièmes.
12 at. carbone.....	917,244	......	46,62
8 at. hydrogène...	49,872	......	2,53
10 at. oxigène.....	1000,000	......	50,85
	1967,116		

On peut facilement expliquer, d'après la composition de ces deux acides, la formation de chacun d'eux.

Si, de l'acide méconique qui est égal à

$$7C + 4H + 7O$$

on retranche 1 atome d'ac. carb. $= 1C + 2O$

il reste...................... $6C + 4H + 5O$

c'est exactement un demi-atome d'acide métaméconique.

Ce mode de décomposition de l'acide méconique, dans laquelle il perd la moitié de sa capacité de saturation en même temps qu'un atome d'acide carbonique, est bien remarquable, et paraît devoir conduire à des résultats très intéressans lorsqu'on étudiera plus à fond ses combinaisons ; c'est le manque de cette substance qui m'a empêché de pousser plus loin mes recherches.

L'acide méconique forme avec toutes les bases des sels cristallisables et peu solubles ; il n'y a que sa combinaison avec la morphine qui soit soluble et incristallisable.

Sur la Composition de l'Acide phosphovinique ;

PAR J. LIEBIG.

Quelques expériences que j'ai faites sur une certaine quantité de phosphovinate de baryte en cristaux très beaux et très purs dont je suis redevable à M. Pelouze, m'ont appris que l'acide phosphovinique ne peut être considéré comme une combinaison d'acide phosphorique et d'alcool. La faute de peu d'importance qui se trouve dans l'analyse de M. Pelouze vient de ce que, dans ses expériences, il a toujours employé du sel desséché. Or, ce sel, lorsqu'il est sec, attire l'humidité de l'air avec une avidité telle, que son poids, en peu de minutes, augmente de quelques centièmes, de sorte que l'on est toujours exposé à une erreur, si l'on cherche à peser une quantité bien exacte du sel préalablement desséché.

C'est pour l'éviter que j'ai soumis à la combustion le phosphovinate cristallisé.

1,731 gr. ont donné	0,410 d'acide carb. et	0,678 d'eau.
1,6705	0,396	0,681
0,816	0,189	0,323

D'après cela, 100 parties donnent 23,51 d'acide carbonique et 39,91 d'eau. D'autre part, 1,606 gr. ont perdu, à 200°, 0,468 d'eau ou 29,15 pour cent. En retranchant cette eau de cristallisation de toute la quantité que l'on a obtenue dans la combustion, il en reste 10,76 dont l'hydrogène appartient à la composition de l'acide phosphovinique.

Chauffé fortement dans un creuset, le sel cristallisé laisse pour résidu un mélange de charbon et de phosphate de baryte; en l'humectant de quelques gouttes d'acide nitrique, puis le soumettant à une nouvelle calcination, il se brûle et devient d'une blancheur éclatante.

0,506 gr. traités de cette manière ont donné 0,309 de phosphate de baryte, ce qui équivaut à 61,03 pour cent. Une seconde expérience a donné 60,72.

Par conséquent le sel se compose de :

60,875 de phosphate de baryte,
29,150 d'eau de cristallisation,
6,578 de carbone,
1,195 d'hydrogène,
2,212 d'oxigène.

Calculant ces nombres en atomes, on obtient :

				En centièmes.
1 atome phosphate de baryte......		=	2806,070	60,685
12 d'eau..................		=	1349,800	29,191
1 atome d'éther	4 at. carbone..	=	305,750	6,612
	10 hydrogène	=	62,398	1,340
	1 oxigène..	=	100,000	2,162
			4624,018	100,00

Si l'acide phosphovinique était une combinaison d'alcool et d'acide phosphorique, on aurait encore un atome d'eau à ajouter à cette formule; mais, dans cette hypothèse, le sel ne devrait donner que 59,24 pour cent de phosphate de baryte, la quantité de carbone serait moindre, et celle de l'oxigène plus grande de moitié.

On pourrait objecter que le sel que j'ai analysé avait perdu une partie de son eau de cristallisation par l'efflorescence, circonstance qui expliquerait facilement cette surcharge; mais, cela même accordé, on remarquera que l'on a retranché de l'eau fournie par la combustion non pas 30,575 centièmes, mais bien 29,15, c'est-à-dire la quantité que renfermait le sel que j'ai analysé.

La combustion du sel cristallisé a fourni dans la seconde analyse 41 pour cent d'eau; si l'on en retranche le nombre 29,15 (l'eau de cristallisation), le reste 11,85 est à l'eau de cristallisation 29,15 dans le rapport de 10 à 24, ou bien précisément dans le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène de l'acide au nombre d'atomes d'hydrogène que renferme l'eau de cristallisation. Si l'acide contenait de l'alcool au lieu d'éther, on aurait dû obtenir en tout, de 100 parties de sel, 42,74 parties d'eau, c'est-à-dire environ 50 milligrammes de

plus que ce qu'ont donné les quantités employées. Les recherches de M. Pelouze prouvent elles-mêmes que le sel a une autre composition que celle qu'il lui a donnée; car en calculant d'après la formule $PO^5 + BA^2 + C^4H^{12}O^2 + 12Aq$, 100 parties ne devraient perdre que 28,5 pour cent d'eau; or, il en a obtenu 30,575 dans deux expériences; ce nombre correspond à 13 atomes d'eau dont un appartiendrait aux élémens de l'acide. L'éther qui reste avec l'acide phosphorique pourrait être considéré comme un oxide qui perd avec l'eau de cristallisation du sel la sienne propre, laquelle le constituait à l'état d'alcool.

On remarquera tout d'abord dans les nombres qu'on a donnés, que l'analyse a fourni un peu moins d'hydrogène que le calcul ne le suppose, et avec une légère perte, les résultats se prêtaient avec autant d'exactitude à l'hypothèse que l'acide phosphovinique est composé d'acide phosphorique et de gaz oléfiant ou d'éthérine. Je n'aurais point balancé un seul instant à lui donner la préférence, si le sel, desséché avec le plus grand soin et chauffé jusqu'à sa carbonisation, n'eût donné toujours de l'esprit de vin avec du gaz oléfiant. Lorsqu'on le fait rougir dans un tube de verre sec, on en obtient des traces d'alcool peu abondantes, il est vrai, mais cependant très sensibles.

Note sur l'Allongement progressif du fil de fer soumis à diverses tensions;

PAR M. VICAT,
Correspondant de l'Académie.

Il n'est personne qui n'ait remarqué qu'une boule de poix résine, soumise à une pression graduée, s'aplatit insensiblement, tandis que, au contraire, elle se brise en éclats, si on la lance contre un corps dur. La flexion des bois présente quelque chose d'analogue, car on obtient sans rupture une flèche plus considérable en courbant lentement une verge qu'en procédant brusquement. Tout porte donc à croire que la plupart des corps solides peuvent se prêter sans rupture à des changemens de forme d'autant plus prononcés que l'action exercée sur eux dure plus long-temps.

Cette conjecture nous a donné l'idée de tendre divers brins d'un même fil de fer, non recuit au $\frac{1}{4}$, au $\frac{1}{3}$, au $\frac{1}{2}$, et au $\frac{3}{4}$ de la force tirante dont ils sont capables, quand on les essaie par les procédés ordinaires, et d'observer ensuite pendant long-temps le progrès des allongemens.

Ayant donc encastré de niveau par les deux bouts dans les murs opposés d'une petite loge voûtée, un soliveau de chêne de dix centimètres d'écarrissage sur $2^{m},30$ de longueur, puis rendu toute flexion impossible par six étais verticaux, dont trois en contre-bas, portant sur le sol, et trois en contre-haut, appuyés à la voûte; il est résulté de cette disposition un support à peu près

inébranlable. Cependant, pour plus de sûreté encore, on a planté en ligne droite quatre pointes aiguës, et chacune vis-à-vis un des points choisis pour la suspension des brins. On a pu, à l'aide de ces repères, être averti des plus petits mouvemens, en vérifiant de temps à autre l'alignement des pointes par un fil de soie tendu.

Les brins en expérience traversaient la poutrelle, au-dessus de laquelle ils étaient solidement arrêtés. Un petit crochet lié à chacun d'eux et à un mètre en contre-bas du point de suspension, servait à faire mouvoir le bras d'un levier fort leger destiné à mettre en évidence des allongemens de $\frac{1}{100}$ de millimètre.

Ce fut le 12 juillet 1830, par une température de 21°,80 centigrades que l'expérience commença. Les brins numérotés 1, 2, 3 et 4 furent tendus respectivement à 10k,70, 14k,25, 21k,50 et 32 ,25 (la force tirante totale étant de 43k,25), et s'allongèrent instantanément d'abord d'une quantité dont on ne tint pas compte. Mais à dater de ce moment, on mit en place les leviers comparateurs, et on marqua le zéro du point de départ de chacun d'eux. Le 12 juillet 1831, par une température de 22°, on nota les observations ci-après :

	COMPARATEUR. SÉRIES DES ARCS PARCOURUS PAR	
	le grand bras.	le petit bras.
Brin n° 1....	15mm,00	0mm,30
Brin n° 2.....	70 ,00	1 ,40
Brin n° 3.....	97 ,50	1 ,95
Brin n° 4.....	157 ,50	3 ,15

Immédiatement après, les comparateurs furent ramenés à leur position initiale en abaissant convenablement les couteaux qui servaient d'axe, et le 12 juillet 1832, par une température de 21°,50, on recueillit les nouvelles observations ci-après :

	COMPARATEUR. SÉRIES DES ARCS PARCOURUS PAR	
	le grand bras.	le petit bras.
Brin n° 1.....	0mm,00	0mm,00
Brin n° 2.....	67 ,00	1 ,35
Brin n° 3.....	107 ,00	2 ,14
Brin n° 4.....	149 ,00	2 ,98

Les comparateurs ayant été ramenés pour la troisième fois au zéro de leur position, continuèrent à indiquer une progression d'allongemens semblable à celle des deux années précédentes. Mais le fil n° 4 se rompit au point d'attache, vers le 15 avril 1833; il est bon de dire qu'on avait eu la précaution d'enduire chaque brin d'huile siccative, afin de les préserver de l'oxidation, et le brin rompu était intact dans toute sa longueur, excepté à l'endroit même de la rupture où il s'était formé un point rouge inaperçu. Or, c'est à l'affaiblissement du fer en cet endroit qu'il faut attribuer l'accident qui a mis fin aux observations. Nous ne pourrons par conséquent rien conclure de ce qui précède sur le terme des allongemens, mais nous serons en droit d'énoncer les faits suivans :

plus de $1^m,25$ au milieu du tablier, on serait donc averti du danger par ce mouvement extraordinaire.

Les chaînes en fer forgé n'offrent malheureusement pas les mêmes garanties. Trois ponts suspendus ont donné lieu déjà à des accidens déplorables, et ces accidens n'ont été annoncés par aucun symptôme précurseur. C'est qu'en effet l'allongement étant toujours limité à la partie faible ou vicieuse des barres qui se cassent, il ne peut se manifester suffisamment. La chute récente de l'un des tabliers du pont de Cosne sur la Loire constate un autre fait non moins grave, remarqué déjà, je crois, par l'ingénieur Henri, en Russie; c'est qu'une barre de fer qui a résisté à une certaine épreuve, peut casser cependant sous une nouvelle épreuve moins forte que la précédente.

Grenoble, ce 30 octobre 1833.

Sur les Colorations qu'on peut obtenir au moyen de l'Or; de leur Préparation et leur Emploi dans les arts.

PAR M. GOLFIER-BESSEYRE.

Après un très-grand nombre d'expériences pour chercher les circonstances les plus favorables à la production de beaux pourpres, je suis parvenu à recueillir quelques faits nouveaux qu'il m'a paru important de faire connaître.

Préparation des pourpres hydratés, ou de Cassius.

Ayant dissous trois grammes d'or, j'ai fait évaporer le plus possible l'excès d'acide, et étendu ma liqueur de manière à avoir un volume total d'un litre. Chaque centimètre cube représentait conséquemment trois milligrammes de métal : j'ai également dissous trois grammes d'étain dans l'acide hydrochlorique pur, en prenant les soins nécessaires pour n'avoir que du protochlorure le moins acide possible : j'ai mis d'abord dans un flacon de demi-litre environ quatre cents grammes d'eau distillée, puis ayant pris vingt centimètres cubes de dissolution d'or au moyen d'un tube gradué, j'ai porté l'orifice inférieur du tube au fond du flacon et l'y ai vidé en soufflant lentement de manière à rassembler le chloride d'or en une couche mince sous l'eau distillée; après cela, au moyen d'un autre tube gradué, j'ai mesuré dix centimètres cubes de la liqueur d'étain et je les ai vidés rapidement en soufflant fortement dans le tube et dirigeant le jet d'une manière oblique dans l'intérieur du goulot du flacon, pour en diminuer la vitesse et ralentir son arrivée au chloride d'or. Aussitôt après, j'ai bouché le flacon et l'ai renversé plusieurs fois très-rapidement. De cette manière, j'ai obtenu un beau pourpre d'une teinte homogène, et se précipitant presque instantanément. J'ai recommencé environ vingt fois de suite la même opération, et j'ai obtenu constamment les mêmes résultats.

Ayant ensuite essayé de doubler la quantité d'eau en opérant de la même manière, les résultats ont été ab-

[illegible]ment les mêmes ; seulement la teinte était plus r[illegible], parce que le précipité était plus divisé.

M'étant aperçu que mes liqueurs claires contenaient un excès très-notable d'or, je recommençai en élevant le rapport de l'étain à l'or de 2 à 3, c'est-à-dire en prenant 400 c. c. d'eau,

10 de dissolution d'or,

7 de dissolution d'étain.

En opérant toujours avec les mêmes soins, j'obtins cette fois un rouge pourpre magnifique de la plus riche teinte, se précipitant de suite en gros flocons : l'essai de mes eaux claires m'y fit trouver encore de l'or, mais très-peu.

J'essayai, en maintenant toujours la même quantité d'eau, d'employer l'étain et l'or à parties égales ; j'obtins un beau précipité rouge-orangé, ayant beaucoup moins de tendance à se rassembler que les précédens ; je recommençai un certain nombre de fois, et j'obtins constamment la même teinte. Je fis ensuite varier les proportions d'étain ainsi qu'il suit :

400 c. c. d'eau,	10 c. c. d'or =	30 mil. +	20 c. c. d'étain =	60 mil.
id.	id.	id.	47	141
id.	id.	id.	50	150
id.	id.	id.	100	300
id	id.	id.	150	450

Ces cinq formules m'ont donné constamment une couleur *raisin de corinthe* très belle, mais ne se précipitant que deux ou trois jours après, et prenant alors une belle teinte pourpre vineux qui, bien lavée, devient enfin d'un beau pourpre cramoisi.

Je pensai alors que le chlorure d'étain avait la propriété de tenir en suspension le pourpre de Cassius, et que le chloride n'avait aucune action.

Je recommençai mes dernières expériences et j'ajoutai de l'acide nitrique pour déterminer la décomposition du chlorure en excès ; pour activer cette décomposition, je chauffai un peu; aussitôt je vis la teinte jaune disparaître et un beau pourpre violet se précipiter en gros flocons, ce qui sembla confirmer ma présomption.

Je ne m'expliquai pas, d'une manière aussi satisfaisante, pourquoi les mêmes quantités d'eau, d'or et d'étain m'avaient donné dans un cas du pourpre, et dans l'autre du violet; cependant je pensai que, dans le cas où j'avais activé la précipitation, l'or s'était agrégé d'une manière inégale, c'est-à-dire qu'il s'était fait du pourpre et une certaine quantité de bleu dont le mélange était du violet. Il y a quelques années, ayant eu des quantités de pourpre assez considérables à préparer pour colorer des masses de cristaux, j'obtenais à coup sûr des teintes violettes, en ajoutant du chlorure de sodium et opérant à l'ancienne manière, c'est-à-dire en versant d'une liqueur dans l'autre et à une douce chaleur. Mais en opérant comme j'ai dit pour les trois premières formules, le chlorure de sodium retarde seulement la formation du pourpre, le produit est homogène, et n'est retenu plus long-temps en suspension qu'en raison de la plus grande densité du milieu, ainsi avec :

400 c. c. d'eau,
10 de dissolution d'or,
50 de chlorure de sodium concentré,
7 de dissolution d'étain,

on obtient d'abord une coloration semblable à de la bière; c'est, ce me semble, de l'or dans un état de division extrême, qui devient en dix minutes *raisin de corinthe*, et en quelques heures d'un beau pourpre exactement semblable à celui qu'on obtient avec un grand excès d'étain et laissant précipiter spontanément.

Si l'on maintient la même formule en diminuant graduellement la quantité de chlorure de sodium, on obtiendra d'autant plus promptement les mêmes résultats.

Je viens de dire que le violet était un mélange de rouge et de bleu, et après de nombreux tâtonnemens, j'ai obtenu séparément cette dernière couleur. Je mets dans un tube de la grosseur du doigt 10 c. c. de ma dissolution d'étain, j'ajoute aussitôt 3 c. c. d'acide nitrique et je chauffe à 50 ou 60 degrés, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'on apprécie bien par son odeur un dégagement d'acide hydrochlorique qui se fait alors, et j'instille de suite un centimètre cube de ma dissolution d'or; enfin j'étends d'eau distillée et je mêle en renversant plusieurs fois le tube; le produit est d'une couleur d'indigo plus ou moins claire, en raison de la quantité d'eau.

Si l'on verse le tout dans une capsule et qu'on l'abandonne à lui-même, au contact de l'air, au bout d'un certain temps, le bleu deviendra violet, puis pourpre, et quand la presque totalité du liquide sera évaporée, il

ne restera au fond de la capsule qu'un oxichlorure d'étain et du chloride d'or; mais si l'on veut conserver la teinte obtenue dans toute sa pureté, il faut verser le produit dans un vase très allongé et mieux dans un grand tube conique fermé à son plus grand diamètre, et laver le plus promptement possible, par voie de décantation, jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus aucun louche par le nitrate d'argent.

Voici trois formules dont les résultats sont certains en opérant comme je viens de dire :

Étain.	Acide nitrique.	Or.	Eau.	Couleur du produit.
10	3	1	»	beau bleu.
30	10	3	»	id.
30	10	3	60	violet.

D'après le conseil de M. Gay-Lussac, j'ai cherché si des mélanges, dans certaines proportions de chlorure et de chloride d'étain, ne donneraient pas des bleus en opérant à froid; je suis bien parvenu à en obtenir, mais ils différaient beaucoup dans leur composition chimique; l'analyse de ces derniers m'a donné sur 100 parties séchées à 100° : eau de combinaison 10,0; or 32,8; étain peroxidé 57,2.

On verra bientôt que les autres bleus contiennent plus du double de la quantité d'or.

Il est indifférent d'acidifier plus ou moins les liqueurs pour obtenir les diverses nuances. J'ai opéré avec des liqueurs aussi peu acides que possible, en acidifiant l'une ou l'autre, et les deux à la fois; j'ai même opéré dans de l'acide hydrochlorique en guise d'eau; et j'ai remarqué qu'il n'y a jamais changement ni altération de

teinte : seulement, l'excès d'acide retarde la formation complète et la précipitation du pourpre, bien plus encore que les chlorures d'étain et de sodium, et tellement, qu'il peut rester plusieurs mois en suspension si on ne fait pas bouillir la liqueur ; mais comme le pourpre, tant qu'il est en suspension, soit dans un acide ou un chlorure, n'est pas entièrement formé, on peut à volonté, en faisant bouillir plus tôt ou plus tard, obtenir des nuances qui seront plus ou moins variées, telles que du pourpre vineux, du pourpre violacé, du violet vif, du violet sombre. L'acide nitrique se comporte de la même manière, à moins qu'on n'opère sans addition d'eau, qu'on ne chauffe, et qu'on ne verse l'or comme j'ai dit pour obtenir le bleu.

Le chloride d'or est très peu stable ; l'or ne m'y semble tenu en dissolution qu'à la faveur d'un excès d'acide, sans lequel il s'en sépare avec le temps. Je possède un flacon rempli d'une dissolution préparée avec le moins d'acide possible, dont chaque centimètre cube ne contient que deux milligrammes de métal, qui ayant été oublié à l'ombre depuis le mois de mars 1830, contient aujourd'hui une infinité de petites paillettes très brillantes d'or métallique, qu'on n'aperçoit pas quand on les regarde par transmission, mais qui sont très évidentes vues par réflexion.

J'ai obtenu de semblables paillettes mêlées à du peroxide d'étain dans un cas particulier que je vais signaler : quand on a préparé un chlorure d'étain avec le moins d'acide possible, et qu'on l'abandonne à lui-même jusqu'à ce qu'il ait subi un commencement de décomposition, il ne s'y fait aucun dépôt d'oxichlorure

comme dans une dissolution ordinaire, mais seulement il prend une teinte jaune de paille, et si alors on y verse du chloride d'or, il ne se fait d'abord aucune apparence de précipité; mais quelques jours après, il aura laissé déposer de l'or métallique, mêlé à du peroxide d'étain : ce fait m'a semblé curieux, car le chloride d'étain ne donne lieu à aucun précipité, et si peu de chlorure qu'on y ajoute, il s'y fait du pourpre instantanément.

Voici maintenant l'analyse de sept pourpres différens :

	Nos.	Or.	Étain.	Quantités de pourpre produites à 100°.	Quantités de pourpre produites au rouge.	Quantités d'or.
Rose,	1	100	50	141,5	130,2	75,46
Rouge pourpre,	2	100	75	201,8	184,7	81,13
Pourp. cramoisi,	3	100	100	279,2	254,7	88,67
Id. vineux,	4	100	100 + 250 chloride.	503,7	421,0	99,55
Id. violet,	5	100	250	498,2	443,5	100,00
Violet sombre,	6	100	250 + acide nitrique.	522,6	460,3	100.00
Indigo,	7	100	1000	150,0	140,0	100,00

Sur 100 parties séchées à 100°, chacun de ces pourpres était donc formé de :

Numéros.	Eau de combinaison.	Or.	Étain peroxidé.
1	7,98	53,32	38,70
2	8,47	40,20	51,33
3	8,77	31,75	59,48
4	16,41	19,76	63,83
5	10,97	20,07	68,96
6	11,92	19,13	68,95
7	6,66	66,66	26,68

Tous ces pourpres préalablement broyés avec pareille quantité d'un fondant très fusible et appliqués en

peinture sur verre ou sur porcelaine, donnent : numéros 1, 2 et 3, en couche épaisse, du bleu et des violets; en couche très mince, des rouges; numéros 4, 5 et 6 en couche épaisse ou mince, des roses, rouges et rouges violacés; numéro 7 donne constamment du bleu.

La manière d'opérer que j'indique pour obtenir les pourpres de Cassius, est très manufacturière, car on peut remplacer l'eau distillée par de l'eau de Seine filtrée, et décupler les quantités dans chaque formule, ainsi pour le numéro 3, j'ai employé :

4,0 litres d'eau,
0,1 de dissolution d'or,
0,1 de dissolution d'étain.

Il en résulte même l'avantage de pouvoir gouverner plus facilement les résultats.

De l'emploi des pourpres.

L'emploi des pourpres est aussi dépendant d'un ensemble de circonstances particulières que je crois devoir développer, parce-qu'il se lie entièrement à ma manière de les considérer.

En peinture sur porcelaine ou sur verre, ils sont préalablement mêlés mécaniquement à un fondant très fusible, et comme d'ailleurs ces couleurs sont cuites dans une mouffle dont la température n'atteint pas le degré de fusion de l'or, ou, quand même elle serait chauffée bien au-delà, la conservation des objets peints exigeant que le passage du froid à l'extrême chaud soit lent, le fondant a le temps nécessaire pour opérer facile-

ment le mélange chimique, qui ensuite peut résister à de plus hautes températures.

Dans ces sortes d'opérations, les précautions à prendre consistent à éviter la poussière quand on broie à l'eau ou avec les huiles essentielles, et à volatiliser lentement celles-ci, afin de ne laisser aucune trace de charbon sur la peinture au moment de la fusion du fondant, sans quoi il se fait une réduction de l'oxide du fondant, puis un alliage d'or et de plomb; ce dernier s'oxide de nouveau et le fondant reprend sa transparence, mais la couleur a disparu et l'or n'existe plus qu'en grenailles microscopiques qu'on peut quelquefois apercevoir à l'œil nu.

Si les pourpres que l'on broie pour la peinture n'ont été lavés que long-temps après leur préparation, ou l'ont été imparfaitement, ils retiennent trop d'étain, et la couleur, quand elle est cuite, est laiteuse et quelquefois opaque; c'est alors un véritable émail, et je dirai même que cette apparence de chatoiement qui distingue les pourpres cramoisis, n'est autre chose que cette même altération de l'étain à un degré moindre.

Ce qui est un inconvénient pour les peintures cuites est un avantage dans ces mêmes couleurs préparées pour l'aquarelle, etc.; car, plus les pourpres qui doivent être *gommés* retiennent d'oxide d'étain, plus leur ton est chaud, et ils foisonnent infiniment plus en conservant toute la richesse de leur teinte.

Quand on broie d'un pourpre quelconque, ou de l'or en feuilles ou divisé d'une autre manière, avec du borax ou du verre de plomb, ou du verre ordinaire, et qu'ensuite on fond très promptement, il arrive que chacune de ces substances se fond comme si elle était isolée :

le borax fond le premier, et s'il contient du pourpre, il le retiendra en suspension jusqu'au degré de fusion de l'or, et alors plus de pourpre, mais on aura de petits globules d'or qui se rassembleront au fond du creuset. La même chose arrivera dans les autres creusets. Si l'on chauffe davantage, le borax et surtout le verre de plomb et le verre ordinaire, se coloreront d'abord en jaune; puis en chauffant davantage et graduellement autant qu'il est possible au fourneau à air, ils deviendront jaune-fauve, vert, vert-bleuâtre d'une part; jaune-orangé, orangé-rouge, veiné de pourpre et pourpre d'autre part. Ces différences dépendent d'un coup de feu plus ou moins vif et prolongé. Par exemple, on obtiendra de suite, et à des températures peu élevées les colorations jaunes, vertes et bleues; mais pour obtenir les pourpres, il faudra prolonger l'opération considérablement, et surtout élever autant que possible la température. Ainsi, ces opérations faites dans un fourneau de coupelle tirant très bien, ne donneront jamais que des jaunes, des verts et des bleus; dans un fourneau à air très puissant, en chauffant pendant au moins huit heures à un feu violent (pour une masse d'environ 200 gr.), on obtiendra des masses qui, refroidies lentement, seront incolores ou légèrement jaunâtres, et qu'il suffira de chauffer au point de ramollissement, pour leur faire prendre une belle couleur pourpre ou violette.

Ces résultats expliquent très bien ce qui se passe au feu du verrier : quand on veut colorer en pourpre une masse de cristal, on commence par mettre une certaine quantité de matière en poudre avec du pourpre à employer; puis on fait quelques esssais au four à manche;

si la matière en revient avec une apparence d'un jaune opalescent, le verrier juge que l'essai est satisfaisant et fait mettre en pot; après une première fonte, on cueille tout le pot, on étonne dans l'eau, et si l'on examine la masse, elle est toute parsemée de petites grenailles d'or et est colorée en jaune de topaze : on réitère cette opération quatre fois, et même dans certains cas jusqu'à cinq et six fois; alors ordinairement, la masse est d'un beau pourpre foncé et ne présente plus aucune apparence de grenailles d'or.

Il me semble clairement démontré que le pourpre qu'on a mis d'abord dans la masse, s'y est fondu isolément en petites grenailles; et comme l'or à la température des fours à verrerie est volatil, dans la première fonte, une certaine quantité de vapeur d'or a coloré la masse en jaune; dans les suivantes, cette quantité de vapeur d'or s'étant augmentée a fini par la colorer en pourpre, précisément comme quand on prépare par la voie humide des pourpres dans un liquide plus dense.

Ma conviction à cet égard est telle que je crois qu'un verrier doit trouver de l'avantage à employer de l'or au lieu de pourpre, en ce qu'il peut obtenir des teintes plus pures et des masses plus transparentes qu'on peut ensuite pousser au carminé ou au cramoisi, en ajoutant un peu de chlorure d'argent ou de phosphate de chaux (1).

Il n'est pas exact de dire que, pour colorer une masse

---

(1) M. Douault-Wiéland, à l'obligence duquel j'ai eu recours, ne colore ses masses de rubis qu'au moyen de chloride d'or.

de cristal en violet, il faut employer du violet de Cassius. La somme des composans dans les violets hydratés contenant une plus grande quantité d'oxide d'étain qui divise une plus petite quantité d'or, ces deux corps se maintiennent divisés jusqu'à ce que la masse, dans laquelle on les a mis, soit fondue, et alors il se fait une séparation de l'or qui se divise encore plus et se délaye dans cette masse : l'oxide d'étain lui-même subit un partage, à cette température, et se réduit en grande partie; comme l'étain, à ce qu'il paraît, est beaucoup plus fixe que l'or, il se précipite et se rassemble en culot au fond du creuset, tandis que la portion qui ne se réduit pas, se combine avec une très petite partie de la masse, et forme un émail qui se rassemble en écume ou bien reste adhérent aux parois du creuset. J'ai cru remarquer que le poids du culot est d'autant plus petit et la quantité d'émail d'autant plus grande qu'on avait opéré à une plus haute température.

Ceux qui s'occupent des colorations des masses de cristal au moyen de l'or, s'étonnent de la facilité avec laquelle ces masses perdent et reprennent leurs aspects colorés, et de ce que les résultats sont si capricieux qu'on n'a pu jusqu'à présent rien formuler avec certitude.

Comme j'ai étudié avec le plus grand soin ce qui se passe dans ces opérations, je vais indiquer quelques faits généraux : quand une masse est saturée de vapeur d'or, elle est opaque et le plus souvent jaune, alors elle n'est pas susceptible de donner seule aucune autre apparence de couleur, il faut la refondre intimement avec une nouvelle quantité de cristal incolore; moins saturée, elle est translucide et donne toujours, soit en lames

minces ou travaillées en petites épaisseurs, des bleus et des violets très riches; moins saturée encore, elle a une teinte de topaze ou bien est incolore après avoir été purifiée à un feu violent, long-temps soutenu et ensuite refroidie lentement; quand on la ramollit, elle prend, si elle est incolore, la plus riche teinte de rouge vineux; si elle est jaune, une belle teinte rouge carminé. Supposons qu'on prenne un morceau de cette masse incolore et qu'on le chauffe seulement pour le ramollir, il se colorera en rouge; si on le tient quelque temps en fusion tranquille et qu'on le laisse refroidir encore lentement, il se décolorera de nouveau; et quand on le ramollira, il se colorera en rouge un peu violacé; si l'on recommence les mêmes expériences, il se colorera en violet, puis en bleu, et enfin se décolorera pour ne plus se colorer, à moins qu'on ne le chauffe comme la première fois, c'est-à-dire de manière à volatiliser de nouveau l'or et le redélayer dans la masse.

Voici comment je m'explique ce qui se passe dans ces circonstances : quand le refroidissement de la masse a été très lent, les petits grains d'or sont restés mouillés de cristal, mais quand le refroidissement a été brusqué, l'or, qui s'était dilaté plus que le cristal, a continué son retrait après la solidification.

Cette supposition est d'accord avec un fait où ceci arrive d'une manière plus évidente : je veux parler de ces médaillons d'argile, ou quelquefois d'autre substance, qu'on introduit dans une épaisseur de verre et qui y prennent un aspect métallique, ressemblant le plus souvent à de l'argent mat. On peut admettre encore que les molécules d'or ont affecté des formes différentes.

Mais dans les deux suppositions, il me semble certain que l'or s'est agrégé de plus en plus et a gagné le fond de la masse.

D'ailleurs, j'ai coloré des masses de toutes les couleurs du prisme soit en employant des pourpres, du chloride ou de l'ammoniure d'or ou de l'or métallique, soit en composant ces masses de corps susceptibles ou non de céder de l'oxigène à l'or, soit avec ou sans le contact de l'air, mais en faisant seulement varier l'intensité et le prolongement du coup de feu ; car en ceci tout me semble dépendre de la température.

Souvent quand on fond de l'or et qu'on chauffe fortement, il se fait du pourpre : j'ai vu de gros lingots d'or fin, ne contenant qu'un peu d'argent comme tout l'or fin du commerce en contient, qui ayant été fondus avec du borax seulement étaient tous couverts d'une litharge pourpre de rubis; j'avais depuis long-temps observé le même phénomène en fondant des ors à 750 millièmes de fin; mais je craignais alors que le cuivre ne fût pour quelque chose dans cette coloration.

Je terminerai en disant que les couleurs vitrifiées dues à l'or sont de celles qui *graissent*, comme disent les verriers : cette singulière propriété est commune à beaucoup d'oxides colorans et se manifeste toutes les fois qu'on est obligé de repasser plusieurs fois ces verres au feu. Je ne pense pas que, dans ce cas, il y ait une réaction avec l'oxigène de l'air, car le cristal incolore ne s'altère pas facilement de cette manière, mais qu'il se fait un groupement différent des molécules de la surface du verre, qui, renouvelé un certain nombre de fois, produit des jaspés très curieux; ainsi, avec le cuivre, on

obtient des verts et des rouges très limpides, et par de longues expositions à l'air et au feu, les produits deviennent semblables à des malachites ou à des agates; avec l'argent, le cristal se colore en jaune de topaze très pur et devient jaune jaspé opaque, et quelquefois même blanc opaque: je crois que c'est une dévitrification partielle. Le cobalt et le chrôme purs ne *graissent* pas ou peu; mais les cristaux colorés par l'or jouissent de cette propriété presque aussi bien que ceux qui doivent leur couleur à l'argent. Le moyen d'éviter cet inconvénient est de travailler le plus vite et le plus *chaud* possible.

Mémoire sur le Choc d'une Veine liquide lancée contre un plan circulaire;

Par Félix Savart.

Jusqu'ici on s'est peu occupé des phénomènes qui se produisent lorsqu'une veine liquide choque un corps solide avec la surface duquel elle forme un angle déterminé : les modifications apportées à la forme et à l'état de la veine, ainsi qu'à la direction du mouvement des molécules après le choc, sont encore entièrement inconnues, même dans les cas les plus simples qu'on puisse imaginer. Cependant il était facile de prévoir que l'étude de ce genre de phénomènes était de nature à jeter du jour sur quelques particularités de la constitution des veines, et même sur les propriétés des liquides.

Je me propose, dans ce mémoire, de remplir, au moins en partie, le vide qui me paraît exister à ce sujet dans la science, en me bornant toutefois à ne considérer que l'un des cas les plus simples, celui où une veine liquide, lancée par un orifice circulaire en mince paroi, tombe normalement sur le centre d'un plan également circulaire.

§ Ier. *Phénomènes généraux et description de l'appareil dont nous avons fait usage.*

Les modifications que subit, après le choc, une veine qui vient de frapper un disque circulaire placé dans les conditions que nous venons d'indiquer, varient avec le diamètre de l'orifice et celui du disque, avec la vitesse de l'écoulement, la nature et la température du liquide, et enfin avec la distance du disque à l'orifice.

On peut prendre facilement une idée nette de l'ensemble de ces modifications au moyen d'un appareil composé d'un tube de verre d'environ un décimètre de diamètre, et de deux mètres de hauteur, dont l'extrémité inférieure est fermée par une platine de métal, percée à son centre d'un orifice de 5 à 15 millim. de diamètre. Ce tube étant solidement assujéti dans une direction verticale, et étant préalablement rempli d'eau, on place, à un ou deux centimètres au-dessous de l'orifice, un disque de métal monté sur une tige d'un petit diamètre, ayant environ 70 cent. de hauteur, et fixée sur un support convenablement disposé pour qu'on puisse facilement donner à la surface du disque une direction

horizontale, et faire coïncider son centre avec la verticale qui passe par le centre de l'orifice.

Pour fixer les idées, nous supposerons que le disque ait 27 millim. de diamètre, que la distance à l'orifice soit de 20 millim. et le diamètre de l'orifice de 12 millim. A l'instant où l'écoulement est établi, si le liquide est parfaitement calme dans le tube, la veine, après avoir frappé le disque, se répand dans tous les sens et forme une nappe circulaire et continue dont le diamètre AB a environ 60 cent. (fig. 7). La partie centrale *ab* de cette nappe est mince, unie et transparente, mais son pourtour, qui a une plus grande épaisseur, est trouble et se présente sous l'aspect d'une zone annulaire *a*A*b*B recouverte d'un grand nombre de stries rayonnantes coupées par d'autres stries, mais circulaires, qui projettent au loin une multitude de gouttelettes. A cause de l'aspect qu'elle présente, j'ai cru devoir désigner par le nom d'*auréole* cette partie extérieure de la nappe, dont on ne peut se former une idée précise qu'après l'avoir vue; et pour abréger, j'ai appelé *nappes auréolées* les nappes analogues à celles que je viens de décrire.

Ces nappes ne sont jamais calmes; elles sont le siége d'un mouvement périodique d'élévation et d'abaissement assez rapide pour donner naissance à un son sourd, analogue à celui que produisent, pendant le vol, les ailes de certains oiseaux. On remarque également que leur diamètre croît et décroît périodiquement d'une petite quantité; et ces alternatives se répètent un assez grand nombre de fois, dans une seconde de temps, pour donner naissance à un son fort et soutenu, lorsqu'on

approche un corps solide ou une membrane jusqu'au contact du bord libre de l'auréole.

Le niveau du liquide dans le tube s'abaissant continuellement, le diamètre de la nappe s'agrandit peu à peu ; en même temps l'auréole change d'aspect, elle devient plus transparente, sa largeur diminue, elle se recouvre de larges bosselures, et enfin elle disparaît entièrement lorsque la pression à l'orifice n'est plus que d'environ 60 ou 62 cent. n° 2, fig. 7. Alors la nappe atteint son diamètre maximum qui est d'environ 80 cent., et elle se présente sous la forme d'une large capsule parfaitement unie, dont la concavité est tournée en bas et dont le contour libre, légèrement dentelé, lance un grand nombre de gouttelettes qui partent des angles saillans des dentelures.

La pression à l'orifice continuant toujours à décroître, la nappe unie, que nous venons de décrire, diminue graduellement de diamètre, mais en même temps elle se recourbe sur elle-même à sa partie inférieure, en se portant vers la tige qui soutient le disque; et, à la pression de 32 à 33 cent., elle se ferme entièrement, n° 3, fig. 7, en revêtant la forme d'un solide de révolution d'environ 40 cent. de diamètre et de 45 cent. de hauteur, dont la surface est parfaitement unie, et dont la génératrice ressemble beaucoup à une demi-lemniscate. A partir de cet instant, la nappe décroît insensiblement de volume; mais, lorsque la pression n'excède pas 10 à 12 cent., sa forme change brusquement, sa partie supérieure devient tout-à-coup concave en se relevant au-dessus du plan du disque, fig. 14, puis, après un temps extrêmement court, la première forme

reparaît, et ces changemens instantanés de forme se renouvellent périodiquement sept à huit fois, jusqu'à ce que la nappe diminuant toujours de volume, elle finisse par disparaître entièrement.

A cet instant il se produit, sur la couche d'eau qui recouvre le disque, de petites ondes fixes annulaires, qu'on voit naître d'abord près de la circonférence du disque; puis il s'en forme d'autres d'un moindre diamètre, jusqu'à ce que la surface entière en soit recouverte. Alors elles disparaissent à la circonférence, où elles sont remplacées par une sorte de bourrelet beaucoup plus élevé que le niveau des saillies des ondes, et bientôt le jet se recouvre lui-même de semblables ondes fixes ou de nœuds qui naissent d'abord à sa partie inférieure, et qui ensuite l'envahissent dans toute son étendue. Enfin ces nœuds disparaissent à la partie inférieure du jet qui cesse aussitôt de communiquer avec la couche d'eau, et l'écoulement s'arrête entièrement.

Tels sont, en général, les phénomènes qu'on observe lorsqu'un jet liquide tombe verticalement sur le centre d'un plan circulaire horizontal. Mais ces phénomènes sont notablement influencés par le diamètre de l'orifice et par celui du disque; ainsi, pour que la nappe puisse se fermer entièrement, il faut que la pression soit d'autant plus forte que le diamètre de l'orifice est plus petit. Par exemple, avec un orifice de 18 millim. de diamètre, la nappe se ferme sous une pression d'environ 21 à 22 cent., et il faut une pression de près de cinq mètres pour qu'elle puisse se fermer lorsque le diamètre de l'orifice n'est que de un millimètre et demi.

Pour étudier ce genre de phénomènes, il fallait donc

pouvoir disposer d'une colonne d'eau de quatre à cinq mètres de hauteur, et de plus que l'appareil d'écoulement fût tel que la pression pût varier à volonté, par exemple, qu'elle pût passer rapidement de quatre ou cinq mètres à deux ou trois centimètres, sans perte de temps ni de liquide, et cependant qu'on pût la fixer à tel ou tel point, pendant un temps quelconque, afin de pouvoir examiner à loisir les diverses particularités du phénomène.

Il m'a semblé que l'on pourrait facilement atteindre ce but au moyen de l'appareil représenté fig. 1re, et qui se compose spécialement d'un tube TT′ de $4^m,441$ de hauteur et de 54 millim. de diamètre, dont l'extrémité supérieure, solidement fixée par des vis au réservoir AB, est surmontée d'un robinet R (représenté plus en grand fig. 2) qu'on peut ouvrir et fermer à volonté au moyen d'une tige PP′, dont la poignée s'élève au-dessus du liquide contenu dans le réservoir AB. Ce tube, dont l'extrémité inférieure est disposée de manière à recevoir des orifices de diverses formes et de différentes dimensions, porte à sa partie supérieure et latérale une éprouvette, TcEE′, composée de quatre parties bien distinctes formant, par leur réunion, un seul tube continu; la première T*c* est un simple tube de cuivre communiquant directement avec le grand tube TT′; la seconde *cc*′ est un tube de verre portant une échelle divisée dont le point de départ se trouve à l'extrémité inférieure du tube TT′; la troisième *c*′*f* est un tube de cuivre percé en D d'un trou qu'on peut fermer à volonté, à l'aide d'une petite cheville rodée avec soin; enfin la quatrième EEE est un tube de verre recourbé parallèlement à lui-même,

ouvert en E″, contenant du mercure, et auquel se trouve fixée une échelle divisée LL′. Il est inutile de faire remarquer que les diverses parties de ce tube manométrique doivent être mastiquées ou réunies entre elles avec le plus grand soin, afin d'empêcher la rentrée de l'air quand l'appareil est en jeu. Ainsi qu'on le voit dans la figure, le reste de l'appareil est exactement semblable à l'appareil à niveau constant, imaginé par Poleni et employé depuis par Venturi; seulement, au lieu d'établir la communication entre les deux réservoirs, directement par le moyen d'un ajutage, on l'a établie par le moyen d'un syphon armé d'un robinet, afin d'avoir moins à craindre l'agitation du liquide dans le réservoir AB, lors de l'arrivée de celui qui descend du réservoir *mm′*. Une petite caisse, dans laquelle plonge le syphon *ss′*, a également pour but de s'opposer à cette même agitation du liquide.

Voici maintenant en quoi consiste le jeu de cet appareil. Après avoir rempli le réservoir AB et ouvert la cheville à air D, on ferme l'orifice T′ et on ouvre le robinet R, le liquide remplit alors le tube TT′, et de plus il s'élève dans le tube T*cc′*, jusqu'en *n*, au niveau même du fluide contenu dans le réservoir, niveau qui est entretenu constant au moyen du syphon *ss′* et du déversoir V. Alors on ferme la cheville à air D et le robinet R, et l'on débouche l'orifice T′ très lentement. Le tube TT′ se touvant complètement fermé à sa partie supérieure, il est clair que le poids de la colonne T′T*cn* tend à dilater l'air renfermé dans l'éprouvette, que par conséquent une petite quantité du liquide doit s'écouler par l'orifice T′, que le niveau *n* doit s'abaisser jusqu'en

un certain point y, et qu'en même temps le mercure, qui était d'abord au même niveau dans les deux branches de l'éprouvette, doit s'abaisser dans la branche E'E" jusqu'en y'' par exemple, et s'élever au contraire jusqu'en y' dans l'autre branche, d'une quantité telle que la colonne $y'y''$ de mercure se trouve en équilibre avec la colonne d'eau T'Tcy. Maintenant si, au moyen de la tige PP', on ouvre un peu le robinet R, de manière à laisser couler, par cet orifice supérieur, une quantité de liquide moindre que celle qui pourrait couler par l'orifice T' sous la charge T'n, aussitôt le niveau de l'eau s'élèvera dans le tube cc' jusqu'en x, par exemple, et le mercure de l'éprouvette prendra les deux positions x' x''; et si l'on multiplie cette hauteur x' x'' par le rapport de la densité du mercure, de manière à obtenir la longueur de la colonne d'eau qui lui fait équilibre, on trouvera que cette longueur est moindre, pour tous les cas, que T'Tcx; de sorte que, si, de cette dernière, on retranche la première, la différence sera la pression exercée à l'orifice. Cette différence atteindra son maximum, égal à la hauteur totale Tn, lorsque la quantité d'eau versée en R étant égale à celle qui peut s'écouler en T', sous la pression Tn, le point x coïncidera avec le point n, auquel cas le mercure sera au même niveau dans les deux branches de l'éprouvette.

C'est donc cette différence que nous regarderons comme exprimant la pression à l'orifice; cependant il faut observer que cette détermination pourrait n'être pas rigoureusement exacte, quoique différant sans doute fort peu de la véritable. En effet, si l'on considère attentivement ce qui se passe dans cet appareil, on re-

connaît que, quelle que soit la pression à l'orifice, la colonne TT′ est toujours en mouvement, dans toute son étendue, étant tantôt animée de la vitesse qu'elle aurait si elle n'avait, par exemple, que quelques centimètres de hauteur, et tantôt étant animée de la vitesse qu'elle prendrait si cette hauteur était de plusieurs mètres. Sans doute que cette circonstance doit apporter à l'état du mouvement des molécules liquides des particularités encore ignorées complètement; et de plus que la colonne, ainsi en mouvement, éprouve, de la part des parois du tube, un frottement qui diminue sa propre vitesse. Cependant ces diverses causes paraissent altérer fort peu la hauteur de la colonne qui pèse réellement à l'orifice; car les résultats qu'on obtient, lors de l'écoulement libre, ne diffèrent pas sensiblement de ceux qu'on obtient avec l'appareil que nous venons de décrire, en prenant pour mesure de la pression à l'orifice la hauteur verticale $T'x$, moins la hauteur verticale $x'x''$, multipliée par le poids spécifique du mercure; tantôt la différence qu'on observe est en plus, et tantôt elle est en moins. Cependant il n'est pas douteux que les particules qui arrivent à l'orifice, dans les deux cas, n'y arrivent pas avec des vitesses rigoureusement égales, ni suivant des directions rigoureusement les mêmes, surtout quand les charges sont peu considérables.

§ II. *Influence de la hauteur de chûte et du diamètre des orifices.*

Pour qu'on puisse saisir d'un seul coup d'œil l'ensemble des phénomènes dépendant de la pression et du

diamètre des orifices, et pour éviter une multitude de détails qui auraient augmenté beaucoup ce Mémoire, sans lui donner plus de valeur réelle, nous avons réuni dans le tableau suivant les phénomènes que présentent six orifices différens, à la température de 0°, en nous bornant à indiquer dans les fig. 5, 6, 7, 8, 9 et 10 de la pl. 1re les particularités qui se sont offertes à l'observation, d'abord pour la pression la plus forte que notre appareil pouvait donner, c'est-à-dire pour la pression $4^m,885$, et qui était commune à tous les orifices; ensuite pour des pressions différentes pour chaque orifice, mais telles que, pour chacun d'eux, on obtenait la nappe unie du plus grand diamètre et la nappe fermée, également du plus grand diamètre. Le disque dont nous avons fait usage était en laiton, il avait été travaillé avec beaucoup de soin, sa surface était parfaitement plane et polie, et son contour était tranchant, comme le représente la fig. 3; son diamètre était de 27 millim., et sa distance à l'orifice était constamment de 2 cent. Quant aux orifices, ils étaient tous évasés en dehors et aussi à bord tranchant, comme le représente la fig. 4.

DIAMÈTRE des ORIFICES.	NATURE des NAPPES.	DIAMÈTRE des NAPPES.	PRESSION à L'ORIFICE.	INDICATION des FIG. P 1re.
18mm	Nappe auréolée	70 cent.	488.5 cent.	N° 1 fig. 5.
	Nappe ouverte	105	42.9	N° 2
	Nappe fermée	67	21.7	N° 3
15mm	Nappe auréolée	65	488.5	N° 1 fig. 6.
	Nappe ouverte	95	47.5	N° 2
	Nappe fermée	50	23.6	N° 3
12mm	Nappe auréolée	60	488.5	N° 1 fig. 7.
	Nappe ouverte	80	62.7	N° 2
	Nappe fermée	39	32.9	N° 3
9mm	Nappe auréolée	40	488.5	N° 1 fig. 8.
	Nappe ouverte	73	70	N° 2
	Nappe fermée	32	36.5	N° 3
6mm	Nappe auréolée	32	488.5	N° 1 fig. 9.
	Nappe ouverte	55	113.5	N° 2
	Nappe fermée	19	50.9	N° 3
3mm	Nappe auréolée	31	488.5	N° 1 fig. 10.
	Nappe ouverte	32	329.2	N° 2
	Nappe fermée	10	163.4	N° 3

Il résulte de ce tableau que, à la température de 0°, 1° les nappes ouvertes et unies se font, pour tous les orifices à une pression à très peu près double de celle qui est nécessaire pour faire les nappes fermées. 2° Que les diamètres des nappes fermées sont à peu près proportionnels à ceux des orifices. 3° Que les nappes se ferment à des pressions d'autant plus grandes que le diamètre des orifices est plus petit.

La seconde de ces lois ne peut être considérée comme à peu près exacte que dans des limites très resserrées ; car la pression nécessaire pour que la nappe se ferme devenant d'autant plus faible que le diamètre de l'orifice est plus

grand, il est évident que, passé un certain terme, le diamètre de la nappe ira en décroissant, et que sa hauteur, au contraire, devra devenir plus grande, de telle sorte qu'à une pression très faible, la nappe pourra prendre la forme d'un tuyau cylindrique arrondi par le haut. D'un autre côté, il est probable que cette loi serait encore en défaut (à cause de l'influence de la capillarité), si les diamètres des orifices devenaient très petits; de sorte qu'on ne peut la considérer comme représentant à peu près les phénomènes que pour des orifices dont les diamètres varient seulement entre trois et vingt millimètres au plus. On peut donc tirer de là cette conséquence qu'il existe un certain diamètre d'orifice pour lequel la nappe atteindrait un diamètre maximum qu'elle ne pourrait jamais dépasser.

Comme on le voit par les figures 5, 6, 7, 8, 9 et 10, le caractère des nappes de chaque espèce varie avec le diamètre des orifices. Pour les grands orifices, l'axe vertical des nappes fermées est plus grand que le diamètre de leur équateur, et c'est le contraire pour les petits, de sorte qu'il y a un certain diamètre d'orifice pour lequel ces deux dimensions doivent être égales. La nature de la courbe génératrice de ces divers solides de révolution n'est donc pas la même pour des orifices différens, et, comme nous le verrons bientôt, elle est considérablement influencée par la température, par la nature du liquide, et par le diamètre des disques. De même, on observe que la courbe des nappes unies ouvertes n'a pas le même caractère dans tous les cas, toutefois les différences sont moins prononcées que pour les nappes fermées.

Les nappes auréolées présentent aussi plusieurs par-

ticularités remarquables. En général, les auréoles sont d'autant plus nettement dessinées et la partie centrale des nappes est d'autant plus unie que les orifices sont plus petits ; elles se composent alors de stries circulaires d'une extrême régularité et qui sont coupées par des stries rayonnantes fort légères (fig. 8, 9 et 10); mais, à mesure que les orifices deviennent plus grands, elles perdent une partie de leur régularité; elles paraissent alors formées de bosselures et d'enfoncemens irrégulièrement configurés. Toutefois il est à présumer que, dans les expériences que j'ai faites, cet état particulier dépendait de ce que le diamètre du tube de l'appareil dont j'ai fait usage était trop petit relativement au diamètre des plus grands orifices que j'ai employés, et cela est d'autant plus probable que la veine, pour les deux orifices du plus grand diamètre, ne paraissait jamais parfaitement calme et d'une forme régulière, comme cela avait lieu pour les orifices d'un moindre diamètre.

Il paraît d'ailleurs que cette zone annulaire trouble et agitée, qui enveloppe les nappes, ne s'efface que pour le seul cas où la pression est très faible, car l'expérience montre qu'elle subsiste encore pour des pressions de 60 à 70 m., comme on peut le vérifier au moyen d'un vase dans lequel on exerce une pression à la surface de l'eau par la réaction élastique de l'air comprimé. On reconnaît alors que, même sous une pression de six à sept atmosphères, l'auréole se dessine toujours très nettement. En faisant ainsi usage de la force élastique de l'air pour obtenir des pressions considérables, on peut constater que le diamètre des nappes auréolées va toujours en diminuant à mesure que la pression devient

plus forte, comme le montre le tableau ci-dessous, où les nombres qui expriment le diamètre des nappes ne peuvent être considérés que comme une approximation grossière des nombres véritables, le décroissement de la pression étant beaucoup trop rapide pour que les mesures pussent être prises exactement.

NOMBRE des ATMOSPHÈRES.	DIAMÈTRE DES NAPPES pour UN ORIFICE DE 3mm DE DIAMÈTRE.
6	9 cent.
3	12
2	14
1	19
4m,885	31

En considérant les résultats de ce tableau comme une suite de ceux qui se rapportent à l'orifice de 3 mm, dans le tableau précédent, on arrive à cette conséquence que le diamètre que la nappe atteint lorsqu'elle devient unie, est un maximum de part et d'autre duquel elle décroît indéfiniment, soit que la pression augmente, soit qu'elle diminue.

Comme nous l'avons annoncé plus haut, les auréoles jouissent de la propriété de rendre des sons par suite des chocs qu'elles exercent contre l'air, et ces sons acquièrent beaucoup plus d'intensité lorsqu'on présente au choc de cette partie de la nappe un corps solide dont le plan fait, avec sa surface, un angle de 45°. Quand l'écoulement a lieu sous une pression constante, on observe

que le degré d'acuité ou de gravité du son, ainsi obtenu, varie avec la distance à laquelle le corps choqué se trouve du bord interne de l'auréole, étant d'autant plus grave que ce corps est plus près du bord libre de la nappe. Le diamètre des orifices ne paraît exercer aucune influence sur le nombre de ces vibrations; ainsi à la température de 3° cent., avec un disque de 27 millim. de diamètre, pour une pression de 488c,5, la plus forte dont j'aie pu faire usage, sans avoir recours à la force élastique de l'air, et pour des orifices de 3, 6, 9, 12, 15 et 18 millim. de diamètre, le son variait, dans les six cas, depuis mi $_3$ = 640 vibrations par seconde jusqu'à si $_3$ = 960, c'est-à-dire d'une quinte. A cette même pression, le son de la partie discontinue de la veine tombant librement était si $\flat_4$ = 1843 vibrations; ainsi l'épanouissement de la veine occasioné par la présence du plan circulaire a pour résultat de diminuer le nombre des vibrations.

Lorsque la pression devient très grande, comme dans le cas des expériences du tableau précédent, les sons qui résultent du choc de l'auréole contre un corps solide, acquièrent une grande pureté et une grande intensité, et l'on observe qu'ils deviennent d'autant plus aigus que la pression est plus forte. Il paraît même que les nombres des vibrations, comme dans le cas des sons de la partie discontinue des veines, sont proportionnels à la racine carrée de la pression, ou à la simple vitesse de l'écoulement, comme on le voit par le tableau suivant, qui présente les résultats de trois expériences faites, la première avec l'appareil décrit page 60, et les deux autres avec un appareil où la pression était exercée

par la force élastique de l'air. Le son de l'auréole variant, comme nous venons de le dire, selon la distance à laquelle le corps choqué se trouve du centre de la nappe, on a pris, dans les trois expériences, le son le plus grave que l'auréole faisait entendre, c'est-à-dire celui qui se produisait lorsque le corps choqué coupait la nappe très près de son bord libre.

PRESSIONS.	RACINE CARRÉE des pressions.	NOMBRE des vibrations.	RAPPORT des racines carrées.	RAPPORT des nombres de vibrations.
488.5	22.1	640	1.00	1.00
1089	33	980	1.50	1.53
2125	46.1	1365	2.09	2.13

Il est à noter que le son de l'auréole ne décroît pas graduellement lorsque la pression devient de plus en plus faible, mais qu'il descend par sauts brusques, et que même il remonte souvent d'une petite quantité, pour redescendre ensuite plus bas qu'il n'était d'abord. Comme nous l'avons fait observer, dans notre premier mémoire, les sons de la partie discontinue des veines subissent des variations analogues, et cette circonstance rend extrêmement difficile la détermination rigoureuse des nombres de vibrations dans toutes les expériences de cette espèce.

§ IV. *Influence de la distance du disque.*

Comme on pouvait le prévoir, une augmentation de distance entre le disque et l'orifice donne lieu à des phé-

nomènes en général analogues à ceux que produirait une augmentation de pression dans le réservoir ; néanmoins cette analogie est loin d'être parfaite, à cause de la constitution des veines et de leur forme. On conçoit en effet que l'état des nappes ne doit pas être le même quand le disque intercepte la partie de la veine où les renflemens annulaires, qui se propagent le long du jet, font déjà une saillie notable, que quand le disque est placé à une petite distance de l'orifice où ces renflemens sont insensibles. En outre les modifications que subissent les nappes faites à diverses distances varient aussi beaucoup selon le diamètre des orifices et selon la hauteur de la colonne contenue dans le réservoir.

Pour éviter de trop longs détails, nous nous bornerons à examiner la marche générale du phénomène, premièrement quand la pression est assez grande pour qu'il se produise une nappe auréolée, lorsque le disque est d'abord à 2 cent. de l'orifice ; deuxièmement lorsqu'elle est au point convenable pour qu'on obtienne la nappe unie ouverte du plus grand diamètre ; troisièmement lorsqu'elle est assez faible pour que la nappe soit fermée et à son maximum de diamètre.

Dans le premier cas, si l'on suppose que le disque s'éloigne graduellement de l'orifice, on observe que la nappe diminue insensiblement de diamètre et qu'elle conserve toujours son auréole, qui acquiert une régularité de plus en plus grande, tout en décroissant peu à peu de largeur. Mais lorsque le disque atteint la partie de la veine où les saillies formées par les renflemens annulaires commencent à devenir sensibles, alors la partie centrale de la nappe, partie qui jusque là était restée unie,

se recouvre d'ondes fixes concentriques au jet. Ces ondes paraissent consister en une sorte de plissement de la nappe occasionné par l'arrivée périodique des renflemens sur le disque ; elles deviennent de plus en plus larges et saillantes, à mesure que le disque approche plus de l'extrémité de la partie continue de la veine.

Il est à noter que, pour toutes ces positions du disque, la nappe est toujours le siége d'oscillations très prononcées, et qu'elle ne cesse pas de faire entendre un son sourd, qui acquiert d'autant plus de pureté et de force, que le disque est plus près de l'extrémité inférieure de la partie continue du jet.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire lorsque la pression n'excède pas celle qui est nécessaire pour faire la nappe unie du plus grand diamètre, les dimensions de l'orifice peuvent apporter de grandes modifications à la marche des phénomènes. Si son diamètre n'excède pas cinq à six millimètres, l'éloignement progressif du disque détermine seulement une diminution graduelle du diamètre de la nappe, et la production d'ondes fixes à sa surface ; ondes qui, comme dans le premier cas, deviennent de plus en plus larges et saillantes, à mesure que le disque s'éloigne plus de l'orifice, et qui se montrent déjà lorsque le disque est à une distance de l'orifice beaucoup plus petite que celle où l'on aperçoit à l'œil simple les renflemens annulaires : fait qui vient encore à l'appui de cette assertion, que nous avons émise dans notre premier mémoire, que les renflemens prennent naissance à l'orifice même. Lorsque le diamètre de l'orifice est plus grand que cinq à six millimètres, non seulement on observe le même décroissement des dimensions de la

nappe, à mesure que le disque s'éloigne, mais de plus à une distance déterminée, la nappe s'entoure d'une auréole parfaitement régulière, qui ne disparaît que quand le disque est parvenu à l'extrémité de la partie continue de la veine.

Cette différence que le diamètre des orifices apporte dans la marche des phénomènes, s'explique facilement lorsqu'on fait attention, d'un côté, que la longueur de la partie continue des veines est à peu près proportionnelle au diamètre des orifices et à la racine carrée des pressions, et, de l'autre, que les nappes avec auréole se forment à une pression d'autant moindre que le diamètre des orifices est plus grand. En effet, quand l'orifice est grand, il doit y avoir un point où la pression sur le disque devient assez forte pour qu'il se forme une auréole autour de la nappe, quoique la diminution du diamètre de la veine, à des distances de plus en plus grandes de l'orifice, doive éloigner le terme où cet effet peut avoir lieu.

Lorsque la pression, dans le réservoir, est assez faible pour qu'il se produise une nappe fermée, ayant son diamètre maximum, la nappe s'ouvre peu à peu lorsque le disque s'éloigne, son diamètre s'accroît jusqu'à une certaine limite, passée laquelle il décroît de nouveau (la nappe restant toujours ouverte), jusqu'à ce que le disque ait atteint l'extrémité de la partie continue de la veine. De même que dans le cas précédent, la nappe se recouvre d'ondes fixes, lorsque le disque est à une distance de l'orifice à peu près égale au tiers de la longueur de la partie continue de la veine; et, si le diamètre de l'orifice est suffisamment grand, il peut aussi arriver que

la nappe, un peu avant de disparaître, s'entoure d'une auréole parfaitement régulière qui s'efface brusquement lorsque le disque descend jusque dans la partie discontinue du jet, auquel cas la nappe ne se fait plus que périodiquement, et n'est plus formée que de jets très déliés qui sont lancés en rayon. Ce fait prouverait, à lui seul, que la partie trouble des veines est composée de gouttes bien distinctes les unes des autres.

Les phénomènes qui se produisent lorsque le disque, à partir d'une distance d'environ deux centimètres, se rapproche indéfiniment de l'orifice, sont beaucoup plus simples que ceux que nous venons de décrire; car si la nappe est fermée, son diamètre décroît peu à peu jusqu'à devenir nul; si elle est ouverte, il décroît de même jusqu'à ce qu'elle se ferme, puis disparaisse entièrement; et si elle est entourée d'une auréole, elle devient d'abord unie ouverte, ensuite elle se ferme, diminue de diamètre et s'efface tout-à-fait. Dans ce dernier cas, ces diverses transformations s'opèrent dans un espace extrêmement petit : ainsi avec un orifice de 6 mill. et un disque de 27 millim. de diamètre, sous une pression de 488 cent., la nappe ne paraît subir aucun changement, tant qu'il reste un intervalle de plus de deux ou trois millimètres entre le disque et le plan de l'orifice.

Pour pouvoir examiner ces phénomènes dans toutes leurs particularités, il faut faire usage d'orifices percés dans des parois coniques, fig. 11; car, sans cela, quand la distance devient très petite, la face supérieure de la nappe adhère souvent à la paroi de l'orifice.

S'il était vrai, comme on l'a prétendu, qu'il existât, à

une petite distance de l'orifice, une section contractée, c'est-à-dire une section après laquelle le diamètre de la veine s'accrût, il n'est pas douteux que le disque étant placé au-dessus ou au-dessous de cette section, ou à cette section même, la nappe ne dût présenter quelques modifications soit de forme, soit de diamètre; mais on n'observe rien de pareil, de sorte que ces expériences viennent à l'appui de l'observation directe pour montrer qu'il n'existe réellement point de section contractée.

§ V. *Influence de la direction du jet.*

Tant que la vitesse de l'écoulement est très grande, la direction du jet n'apporte aucun changement notable dans la forme et l'état des nappes. Ainsi quand le jet est lancé horizontalement, fig. 1, pl. II, ou bien verticalement de bas en haut, fig. 5, sous une pression au moins de deux mètres, par un orifice de 6 millim. de diamètre, et qu'on présente normalement à sa direction un disque de 27 millim. de diamètre, il se produit une nappe auréolée absolument semblable à celle qui est engendrée, sous la même pression, par le même jet lancé verticalement de haut en bas. Dans les trois cas, la forme de la nappe est à peu près celle d'un cône très surbaissé dont la base est constamment tournée du côté de la tige du disque, et dont toutes les arêtes sont sensiblement égales entre elles.

Mais si l'influence de la pesanteur ne se fait pas sentir sur les nappes produites à des pressions élevées, il n'en est plus de même lorsque la vitesse de l'écoulement est assez petite pour que la nappe devienne parfaitement unie, soit

ouverte, soit fermée; alors l'action de la pesanteur produit, dans sa forme, des modifications qui varient avec la direction du jet.

Quand le jet est lancé horizontalement, pl. 11, fig. 2, et que la vitesse de l'écoulement est telle qu'on puisse obtenir la nappe unie ouverte du plus grand diamètre, son rayon vertical supérieur est toujours beaucoup plus court que l'inférieur; il en est encore de même lorsque la vitesse de l'écoulement devenant encore plus faible, la nappe commence à se fermer, fig. 3, ou même lorsqu'elle se ferme complètement, fig. 4. Mais, dans ce dernier cas, ce qui est fort remarquable, le liquide remonte contre son propre poids dans la partie *b*.

Lorsque le jet est lancé verticalement de bas en haut, avec une vitesse convenable pour former une nappe unie ouverte du plus grand diamètre, fig. 6, pl. 11, toute la partie centrale *a b* tourne encore sa concavité du côté de la tige du disque, comme dans le cas où la veine est lancée verticalement de haut en bas; mais la partie la plus extérieure étant animée d'une moindre vitesse, elle se recourbe sous l'action de la pesanteur, et même elle se reporte en dedans en se dirigeant vers le jet. La vitesse de l'écoulement continuant encore à décroître, la partie supérieure de la nappe reste toujours concave, mais sa partie inférieure se recourbe sur elle-même de plus en plus et finit par se fermer entièrement, en venant frapper le contour du tube par lequel sort le liquide, fig. 7. Enfin lorsque la vitesse devient encore plus faible, cette partie qui se replie en revenant sur elle-même diparaît entièrement, et il arrive un moment où la nappe se présente sous la forme d'une capsule, fig. 8, dont la conca-

vité est toujours tournée en haut et dont le bord libre est formé par un petit bourrelet d'où s'échappe un grand nombre de gouttelettes qui tombent verticalement.

Ainsi, pour de très grandes pressions, il paraît que la force de projection joue le principal rôle dans la formation des nappes, que, pour des vitesses moindres, la pesanteur ajoute son influence à celle de la force de projection, et qu'enfin, pour des vitesses encore plus faibles, l'attraction moléculaire devient relativement assez grande pour modifier aussi la forme de la nappe.

§ VI. *Influence du diamètre des disques.*

Lorsqu'une veine A R, fig. 9, pl. 11, tombe sur un plan P Q, qui lui est exactement normal, il est facile de voir qu'un peu au-dessus du point de contact, son diamètre s'accroît peu à peu, et que les filets qui la composent, loin de changer brusquement de direction, à l'occasion du choc, décrivent au contraire des courbes telles que le plus grand nombre d'entre eux n'arrive jamais au contact du plan. Il résulte de là que le diamètre du disque doit exercer une influence considérable sur la forme et sur les dimensions des nappes.

En effet, si l'on suppose que des droites, telle que R S, tangentes à la courbe ARB, représentent la force qui anime les molécules en chaque point de la courbe, et qu'on décompose cette force en deux autres R F, R F', cette dernière sera détruite par la résistance du plan P Q, lorsque le rayon de ce plan sera plus grand que $c\,d$, $x\,y$ étant l'axe de la veine, et lorsqu'il sera moindre, cette force agira sur la nappe elle-même et en déterminera l'inflexion au-dessous du plan P Q. C'est évidemment

à cette cause qu'il faut attribuer la forme en général conique des nappes faites à une grande pression, avec des disques d'un petit diamètre. D'un autre côté, lorsque le diamètre du disque devient très grand, relativement à celui de la veine, la composante R F' se trouvant partout détruite, il ne reste que la composante R F parallèle au plan, et qui elle-même doit bientôt s'anéantir, tant par le frottement des molécules sur le plan, et les unes contre les autres, que parce qu'elles se répandent dans un espace de plus en plus grand, ce qui ne peut pas avoir lieu sans qu'elles se retardent réciproquement dans leur marche, à raison de la force attractive qui les anime. La vitesse des molécules se trouvera donc complètement détruite à une certaine distance, qui variera avec le diamètre des orifices et la hauteur de chute. Ainsi, si le diamètre du disque est seulement un peu plus grand que celui de la veine, le diamètre de la nappe sera lui-même très petit, mais la hauteur de la nappe pourra être très grande. Si au contraire le diamètredudisque devient très grand, la nappe ne pourra plus se former, et le liquide s'écoulera verticalement par les bords du disque, toute la vitesse horizontale qu'il possédait se trouvant détruite. Il devra donc y avoir, pour une pression et un orifice donnés, un diamètre de disque tel que le diamètre de la nappe atteindra un certain maximum. L'expérience s'accorde parfaitement avec cette manière d'envisager le phénomène, comme on peut le voir par le tableau suivant qui contient trois séries d'expériences faites avec un orifice de 6 millim. de diamètre, et des disques dont les diamètres allaient en croissant depuis 6 millim. 5 jusqu'à 55 cent. La distance du disque à l'orifice était 4 cent.

PRESSION DE 48 CENTIMÈTRES.				PRESSION DE 152 CENTIMÈTRES.				PRESSION DE 488 CENTIMÈTRES.			
Diamètre des disques.	Diamètre des nappes.	Hauteur des nappes.	Indication des figures.	Diamètre des disques.	Diamètre des nappes.	Hauteurs des nappes.	Indication des figures.	Diamètre des disques.	Diamètre des nappes.	Hauteur des nappes.	Indication des figures.
cent.	cent.	cent.		cent.	cent.	cent.		cent.	cent.	cent.	
0.65	17	15.5	n° 1	0.65	44	12	n° 1	0.65	32	10	n° 1
1.35	37	7	n° 2	1.35	44	9		1.35	35	2	n°
2.70	31	31	n° 3	2.70	48	5		2.70	32	1.5	n° 3
4.05	25.5			4.05	49	3	n° 2	4.05	33	1.5	
5.40	21			5.40	48	10	n° 3	5.40	35	1.5	
6.75	18			6.75	47	11		6.75	40	2	
8.10	15	8.5	n° 4 fig. 10.	8.10	46	13	fig. 11.	8.10	53		
10.80	Plus de nappe.			10.80	32	29	n° 4	10.80	63		fig. 12.
	diam. iutérieur			13.60	22	17		13.60	70	13.5	n° 4
	du bourrelet.			16.30	Plus de nappe.		n° 5	16.30	49	21	n° 5
13.60	11				Diam. intérieur				Diamèt. intérieur		
16.30	11.5				du bourrelet.				du bourrelet.		
55.	15		n° 5	55	19		n° 6	55	29		n° 6

Dans la première série, où la pression n'est que de 48 cent. la nappe atteint son maximum de diamètre pour un disque de 1 cent 35, ensuite elle se ferme, puis son diamètre diminue, et, avec un disque de 10 cent. 8, elle disparaît entièrement. Voyez les n° 1, 2, 3, 4 de la fig. 10, pl. 11, qui représentent, réduites au dixième de leur diamètre réel, les nappes obtenues avec les disques n° 1, 2, 3 et 7. Il est facile, par la pensée, de voir par quelle gradation la nappe a dû passer pour les disques intermédiaires aux n°s 3 et 7. Pour le disque n° 8 de 10 cent. 8 de diamètre, il ne se produit plus de nappe libre, et le liquide, qui avait formé sur toute la surface du plan une couche mince, dont l'épaisseur allait en décroissant du centre à la circonférence, adhère au contour du disque dont il se détache ensuite sous forme de gouttes. Avec les disques n°s 9, 10 et 11, il se forme de même, autour du jet, une nappe mince, circulaire dont l'épaisseur va en décroissant du centre à la circonférence; mais toute la quantité de mouvement que possédaient les molécules qui la composent se trouvant anéantie, avant qu'elle ait atteint le bord du disque, il se forme, entre sa circonférence extérieure et ce même bord, un bourrelet dont l'épaisseur est beaucoup plus grande, et où il ne paraît y avoir d'autre mouvement que celui qui dépend de l'accumulation calme du liquide sur cette partie du plan, et de l'écoulement qui s'en fait avec lenteur et goutte à goutte par son contour. Le n° 5 de la fig. 10 représente, en *a b*, la nappe centrale mince produite par l'épanouissement du jet, et en *c d*, *c′ d′* la nappe annulaire épaisse et calme à laquelle la nappe centrale se termine brusquement.

Dans la deuxième série, où la charge est de 152 cent.,

les phénomènes se présentent sous un autre aspect. Pour le disque de 0 cent. 65 la nappe est presque conique et son bord libre présente une auréole légère et comme prête à s'effacer (nº 1 de la fig. 11), et c'est seulement pour le disque de 4 cent. 05 de diamètre, que le diamètre de la nappe atteint son maximum (nº 2 de la même figure). Après quoi il décroît, et la nappe devient unie en se courbant davantage (nº 3), puis elle se ferme complètement pour le disque de 10 cent. 8 (nº 4); tandis que, pour la pression de 48 cent., elle se fermait avec un disque de 27 millim. Enfin elle disparaît entièrement pour le disque de 16 cent. 3; et avec le disque de 55 c. de diamètre, on obtient, comme dans la première série, une nappe centrale mince qui se termine par une nappe annulaire plus épaisse, où le mouvement devient insensible (nº 6, fig. 11).

Dans la troisième série, où la pression est de 488 c., pour le disque de 0 cent. 65, la nappe est conique, avec auréole parfaitement régulière, et à mesure que le diamètre du disque augmente, l'auréole s'efface graduellement, la nappe augmente peu à peu de diamètre et de hauteur en se recourbant de plus en plus, et elle atteint son maximum de diamètre pour le disque de 13 cent. 6, après quoi elle se rétrécit, en augmentant encore de hauteur; enfin avec le disque de 55 cent. de diamètre, il se forme une nappe centrale mince, terminée par une nappe annulaire calme et épaisse, comme dans les deux autres séries. Voyez les nºs 1, 2, 3, 4, 5, 6 de la fig. 12, qui représente la marche du phénomène pour les disques nºs 1, 2, 3, 9, 10 et 11.

On voit donc, en résumé, que la nappe atteint son

maximum de diamètre pour des disques d'autant plus grands que la pression est plus forte ; et que, quand la pression suffit seulement pour faire une nappe unie, avec le disque du plus petit diamètre, cette nappe reste toujours unie, quel que soit ensuite le diamètre des disques; tandis que, si la pression est d'abord suffisante pour faire une nappe auréolée, pour le disque du plus petit diamètre, l'auréole s'efface ensuite peu à peu, à mesure que les disques deviennent plus grands : c'est-à-dire que tout se passe alors comme si la pression devenait moindre, ce qui se conçoit très bien, puisqu'une portion de la vitesse se trouve détruite par la résistance du plan choqué et par le frottement du liquide à sa surface.

Le diamètre de l'orifice n'apporte, à la marche générale de ce genre de phénomènes, que des modifications qu'on pouvait, jusqu'à un certain point, déterminer à l'avance ; néanmoins, pour qu'on puisse facilemeut juger de l'influence combinée de la pression, du diamètre des orifices et de celui des disques, j'ai cru qu'il ne serait pas inutile de réunir, dans le tableau suivant, les résultats de trois séries d'expériences faites avec un orifice de 3 mill. de diamètre, sous les mêmes pressions et avec les mêmes disques dont il est question dans les expériences du tableau précédent. Les figures 13, 14 et 15 représentent, réduites au dixième de leur grandeur réelle, quelques unes des nappes faites sous les pressions indiquées dans le tableau ci-joint.

PRESSION DE 48 CENTIMÈTRES.

Diamètre des disques.	Diamètre des nappes.	Hauteur des nappes.	Indication des figures.
cent.	cent.	cent.	
0.35	5	7.1	nº 1
0.65	8	4	nº 2
1.35	7	4.2	nº 3
2.70	4.5	3	nº 4
	Diam. intérieur du bourrelet.		
4.05	3.6		fig. 13.
5.40	3.7		
6.75	4.0		
8.10	4.1		
10.80	4.2		
13.60	4.2		
16.30	4.2		
55	4.8		nº 5

PRESSION DE 152 CENTIMÈTRES.

Diamètre des disques.	Diamètre des nappes.	Hauteur des nappes.	Indication des figures.
cent.	cent.	cent.	
0.35	18	13	nº 1
0.65	25	3	nº 2
1.35	23	7	
2.70	15	14	nº 3
4.05	9	7	nº 4
5.40	Plus de nappe.		
	Diam. intérieur du bourrelet.		fig. 14.
6.75	6.2		
8.10	6.2		
10.80	6.2		
13.60	6.5		
16.30	6 7		
55	7.1		nº 5

PRESSION DE 488 CENTIMÈTRES.

Diamètre des disques.	Diamètre des nappes.	Hauteur des nappes.	Indication des figures.
cent.	cent.	cent.	
0.35	22	6	nº 1
0.65	26	2	nº 2
1.35	25	1	
2.70	32	2.5	nº 3
4.05	44	4	
5.40	26	6	nº 4
6.75	16	15	nº 5
8.10	11	10	fig. 15.
	Diamèt. intérieur du bourrelet.		
10.80	10		
13.60	10.5		
16.30	11		
55	11		nº 6

La formation d'une nappe épaisse et calme autour de la nappe mince qui résulte de l'épanouissement de la veine, lorsqu'elle choque un plan circulaire dont le rayon est assez grand pour que toute la vitesse des molécules soit détruite avant qu'elles n'atteignent la circonférence du plan, est sans doute l'une des particularités les plus remarquables de toutes celles qui dépendent de l'influence du diamètre des disques. Il résulte de la comparaison des deux tableaux précédens que le diamètre des nappes centrales minces est en général d'autant moindre que l'orifice est plus petit, et que la pression est moins forte. Mais il serait très difficile de déterminer exactement les lois de ce genre de phénomènes, attendu que le diamètre de ces nappes dépend en grande partie du mode d'écoulement définitif du liquide par le contour du disque. Ainsi, lorsque le disque n'est pas rigoureusement horizontal, la couche annulaire épaisse et calme pouvant se verser facilement par le côté le plus déclive, elle n'arrive jamais à une épaisseur aussi grande que dans le cas de l'horizontalité, et alors le diamètre de la nappe centrale s'accroît beaucoup. Si le disque est parfaitement horizontal, que son pourtour se mouille facilement, ainsi que sa face inférieure, le diamètre de la nappe centrale devient plus petit, et il diminue encore beaucoup quand on graisse le pourtour du disque, auquel cas l'épaisseur de la couche annulaire acquiert un accroissement considérable.

Voici les résultats de trois expériences de ce genre faites à la pression de 48 cent. avec un orifice de 3 mill. de diamètre et avec une plaque octogone de glace parfaitement plane, dont la largeur, prise suivant la per-

pendiculaire à deux côtés parallèles, était de 26^c.5 et l'épaisseur de 4 millim.

	DIAMÈTRE de la NAPPE CENTRALE.	ÉPAISSEUR DE LA NAPPE ANNULAIRE calme.
Disque horizontal, contour et face inférieure mouillés,	52^{mm}	2^{mm}
Disque horizontal, contour graissé,	42	4 ,3
Disque incliné, mais pas assez pour que la nappe centrale ne parût plus circulaire,	80	Nulle du côté opposé à celui par lequel le liquide s'écoule.

Il est à noter que, dans ces trois conditions, la nappe centrale ne se termine pas de la même manière. Dans la première, elle se termine par deux ou trois ondes fixes, dont la hauteur est très légère, et le bord de la nappe épaisse est arrondi comme n° 1, fig. 1, pl. III. Il peut même arriver alors, surtout lorsque le liquide est parfaitement calme dans le réservoir, que le diamètre de la nappe centrale croisse et décroisse périodiquement d'une quantité assez considérable ; ainsi, dans une des expériences que j'ai faites, il variait entre 47 et 57 millim. quarante-huit fois par minute. Alors le pourtour de la nappe annulaire était incliné dans une assez grande étendue (n° 2 de la même figure), et la surface de cette nappe était très unie.

Dans le deuxième cas, la nappe annulaire était recouverte d'une multitude de bosselures et d'enfoncemens irrégulièrement configurés, et on n'apercevait aucune trace d'ondes fixes au pourtour de la nappe centrale (n° 3

même figure). Enfin, dans le troisième cas, la nappe annulaire redevenait unie et le pourtour de la nappe centrale présentait des ondes fixes beaucoup plus saillantes et plus nettement prononcées que dans le premier cas (n° 4 même figure).

Le diamètre de la nappe centrale pouvant varier ainsi du simple au double, selon que le liquide se verse plus ou moins facilement au pourtour du disque, il est clair que la nappe annulaire devient, par sa masse, une résistance susceptible de détruire une partie de la vitesse dont sont animées les molécules qui forment la nappe centrale. Il ne paraît pas cependant que la nature du plan, sur lequel frappe la veine, exerce une influence notable sur le diamètre de cette dernière nappe, au moins quand la pression est un peu forte. Ainsi ce diamètre a paru constant pour une pression de 152 cent. et un orifice de 6 millim. de diamètre, avec des disques de laiton, de marbre, et de glace polie ou dépolie, ou même recouverte d'une légère couche de suif. Il semblerait donc, d'après cela, que le frottement exercé par le liquide sur la surface du plan, n'influe en rien sur le diamètre des nappes; mais cette conclusion pourrait ne pas être exacte, attendu que le mode définitif de l'écoulement exerce une influence tellement grande sur le diamètre des nappes centrales, que l'influence propre à la surface du plan peut devenir relativement inappréciable. Nous allons en effet voir, dans le paragraphe suivant, que l'adhérence du liquide à la surface du plan choqué est pour beaucoup dans la forme des nappes.

Puisque le diamètre du disque exerce une influence si considérable sur celui des nappes, il était naturel de

conclure de là que la forme des disques influerait aussi beaucoup sur celle des nappes, surtout pour des vitesses d'écoulement peu considérables. En effet, si l'on substitue aux lames circulaires que nous avons employées jusqu'ici, une lame dont le contour soit, par exemple, un triangle équilatéral, on observe que, quand la pression est très grande, la nappe auréolée paraît aussi exactement circulaire que quand le jet tombe sur un disque; mais que, quand la nappe devient unie, elle présente un angle rentrant vis-à-vis chacun des angles de la lame (fig. 2), de sorte que la nappe fermée devient alors impossible, et qu'elle est remplacée par trois petites nappes, séparées les unes des autres par les angles saillans du triangle, où l'on observe cependant que le liquide se réunit pour former un petit jet animé d'une vitesse très faible (fig. 3).

(*La suite au prochain numéro.*)

Note sur la Manière d'agir de l'Acide nitrique sur le Fer;

Lettre adressée aux Éditeurs des *Annales de Chimie*

Par J. F. W. Herschel.

Messieurs,

Dans le numéro des Annales pour le mois de mars de cette année (tom. LII, pag. 288), qui m'est récemment parvenu, je trouve une remarque de M. Bracon-

not sur la manière d'agir de l'acide nitrique concentré, mis en contact avec le fer, qui me rappelle quelques expériences faites, il y a plusieurs années, sur ce même sujet qui offrent des particularités assez curieuses pour mériter un examen plus approfondi. N'étant pas à présent à même de reprendre ces recherches, je crois cependant que leur exposition ne sera point sans intérêt pour vos lecteurs, et qu'elle engagera quelqu'un d'eux, peut-être M. Braconnot même, à étudier en détail les phénomènes très remarquables de cette action, et à les rattacher aux lois ordinaires de l'action chimique.

M. Braconnot dit « la limaille de fer, ou, si l'on veut, des lames de fer, plongées dans l'acide nitrique concentré, s'y conservent sans la moindre altération avec tout leur brillant métallique, en sorte qu'elles se trouvent ainsi préservées de la rouille. Si l'on fait bouillir le même acide sur ces lames, et qu'ensuite on le sursature d'ammoniaque, il se dépose à peine quelques flocons insignifians d'oxide de fer. » Voilà ce que j'ai observé de mon côté. (J'extrais les expériences d'un journal ayant pour date, août 1825.)

Si l'on plonge dans l'acide nitrique de la densité 1,399, un morceau de fil de fer doux, bien nettoyé, le fer brunit sur-le-champ, et donne lieu à une effervescence plus ou moins vive, avec dégagement de vapeurs rouges; mais cette effervescence ne dure que quelques instans. Bientôt elle se calme, et quand elle cesse, le fer reprend tout d'un coup son brillant métallique, et reste ensuite tranquille et intact au fond de l'acide, aussi long-temps qu'on veut le conserver.

Le fer ainsi traité (que j'appellerai pour abréger dans

la suite, *fer préparé*), peut être retiré de l'acide et exposé à l'air ou plongé dans l'eau pure, ou dans l'ammoniaque, sans regagner par là la propriété d'être attaqué par l'acide nitrique. Dans son état préparé, on peut le toucher (doucement) soit dans l'air, soit dans l'acide, avec de l'or, de l'argent, du platine, du mercure, du verre, et plusieurs autres substances, sans détruire cet état. Mais si l'on frotte rudement la surface, de manière à établir un contact intime, si on le râpe par exemple avec le tranchant d'un fragment de verre, sur une plaque de verre, alors on trouve son état préparé détruit, et si on le plonge de nouveau dans l'acide, on a une nouvelle effervescence suivie d'inaction totale, et de la réapparition de l'éclat métallique : en un mot du renouvellement complet de l'état préparé.

D'un autre côté, si on touche du fer préparé, soit avec du cuivre, du zinc, de l'étain, du bismuth, de l'antimoine, du plomb, ou du fer non préparé, dans l'air, dans l'eau, ou dans l'acide, l'état de préparation est détruit, et l'action de l'acide commence de nouveau avec effervescence, et comme à l'ordinaire.

Si l'on touche avec du cuivre à l'une de ses extrémités, un morceau de fil de fer un peu long, préparé et mouillé d'acide, en le tenant suspendu dans l'air sur une lame de verre, on en voit rembrunir la surface, non pas instantanément, et tout ensemble, mais successivement, et par un mouvement, pour ainsi dire, propagé (rapidement à la vérité), de l'extrémité touchée à l'autre. Lorsque, dans le progrès de ce rembrunissement, la limite de la couleur brune atteint une goutte de l'acide suspendue à une inflexion du fil, il y a effervescence et

décomposition entière de la goutte. Mais si l'on touche le fil plongé dans *l'acide*, alors l'action commence instantanément sur toute sa longueur.

Si l'on opère dans une capsule contenant peu d'acide, et si l'on réitère plusieurs fois l'expérience, l'acide devient incapable d'amener le fer à l'état préparé. Cet effet paraît être dû en partie à la chaleur développée, en partie à la présence du gaz nitreux, car ayant imprégné de ce gaz l'acide pur jusqu'à ce qu'il eût pris une couleur verte, on l'a trouvé ensuite incapable de communiquer au fer l'état préparé. Un morceau de fer plongé dans de l'acide ainsi imprégné, a continué de produire une vive effervescence jusqu'à sa destruction entière.

Un morceau de fer préparé fut plongé dans une solution de nitrate de cuivre. Il n'en précipita rien; mais lorsqu'on le toucha dans la solution avec un morceau de cuivre, la surface se couvrit sur-le-champ d'une couche épaisse de cuivre métallique.

Entre l'état de l'acide, capable et incapable de préparer le fer, il y a des états intermédiaires où il le prépare de plus en plus difficilement, et où l'effervescence persiste de plus en plus. Dans ces états intermédiaires, voici un phénomène bien remarquable qui arrive quelquefois : l'action cesse pour un instant, et puis recommence, et cela plusieurs fois de suite, avec des intermittences convulsives, qui se succèdent quelquefois assez lentement à des intervalles de $\frac{1}{2}$ à $\frac{2}{5}$ de seconde; quelquefois avec une rapidité extraordinaire, de sorte qu'on ne peut plus les compter. Quand elles sont lentes, on voit bien que la cessation d'action *se propage* d'une extrémité du fil à l'autre, sans que l'on puisse toutefois

dire pour quelle raison elle cesse à une extrémité plutôt qu'à l'autre.

Il arrive souvent que, sans agir avec vivacité, le fer ne cesse pas d'avoir la surface brune, de colorer l'acide à l'entour, et de donner des bulles gazeuses; cette action lente peut être arrêtée sur-le-champ d'une manière assez singulière. On retire le fer de l'acide, on le tient pour un instant dans l'air et on le laisse tomber soudainement avec un petit choc. Une demi-seconde après, on manque rarement de le voir briller de tout son éclat.

Le même effet se produit encore plus sûrement si, sans retirer le fer de l'acide, on l'y touche avec un morceau de platine en lame mince. Le contact duplatine (et en certaines circonstances, aussi de l'argent) exerce une influence inverse de celle du zinc, etc., etc., etc., pour faire naître ou pour conserver, lorsqu'il existe déjà, l'état préparé. Ainsi, en opérant dans une capsule de platine ou sur une lame de ce métal placée au fond d'une capsule de porcelaine, la préparation du fer réussit, non seulement avec l'acide concentré, mais avec l'acide affaibli, étendu même d'une quantité d'eau égale à la sienne. Lorsque la quantité de l'eau est plus grande, la préparation du fer n'est plus possible, même en contact intime avec du platine; mais si on ajoute de l'acide, le fer reprend son éclat et devient préparé.

Une fois préparé, le fer résiste parfaitement à l'action d'un acide au même degré de dilution, ou même plus faible encore; ce qui démontre que ce n'est pas seulement au manque d'eau nécessaire pour tenir en dissolution le nitrate de fer produit, mais plutôt à un cer-

... *permanent électrique de la surface* du métal que ... dus ces phénomènes. Cette manière d'envisager le sujet est confirmée par les expériences suivantes :

Un morceau de fil de fer fut chauffé, et une petite zone de cire appliquée autour de son milieu, pour le diviser en deux portions. Ce fil de fer ayant été plongé dans l'acide concentré, l'action cessa, au même moment, sur chaque moitié ; — et en touchant une extrémité avec du cuivre, elle se renouvelait aussi, simultanément dans l'une et l'autre. L'état préparé étant encore établi, on retirait le fer par une verge de verre attachée à la cire et on touchait, *dans l'air*, une de ses extrémités. L'action commençait comme de coutume, à l'extrémité touchée, et parcourait toute la moitié du fil ; mais elle était arrêtée par la cire, de sorte qu'on avait une moitié brune, l'autre avec l'éclat métallique.

Un morceau de fer, courbé en arc, et divisé, ainsi que je l'ai décrit, par de la cire, fut préparé, et puis retiré de l'acide jusqu'aux deux tiers de sa longueur, de manière à y laisser plongée la plus grande partie d'une de ses moitiés (A). Dans cette situation l'autre moitié (B) fut touchée dans l'air avec du cuivre. L'action se propagea jusqu'à la cire, où elle s'arrêta. Alors on abaissait promptement l'extrémité B, jusqu'à ce qu'elle touchât la surface de l'acide. L'action commençait sur-le-champ dans la portion A qu'on tenait plongée et qui avait conservé son éclat jusqu'à ce moment.

Le fer préparé résiste à l'action de l'acide porté à une température insupportable à la main, mais non pas à l'acide bouillant. Quand on le laisse tomber dans de l'acide très chaud, il résiste quelques instans, et puis

commence à développer une violente effervescence. Je n'ai jamais trouvé qu'on pût soumettre le fer à l'action de l'acide nitrique bouillant sans l'oxider, ainsi que le dit M. Braconnot. Mais peut-être que son acide était plus concentré que le mien. D'un autre côté, jai trouvé impossible de faire agir l'acide de la densité 1,399 sur de. *l'acier recuit*, ou même sur ces lames d'acier qu'on emploie pour les ressorts des montres, soit à froid, soit à la température de l'ébullition. On peut le tenir bouillant sur ces lames, aussi long-temps qu'on le veut, sans produire le moindre effet. Mais ce qui me paraît très singulier, c'est que l'acier qui a reçu la trempe la plus raide, de sorte qu'il résiste complètement à la lime, se comporte tout autrement. Il est attaqué avec une extrême violence par l'acide chaud, et avec assez de facilité par le même acide froid. Mais lorsque l'acide est froid, il se prépare facilement, et se rembrunit, de même que le fer quand on le touche avec du zinc, mais lentement, et pour ainsi dire avec résistance. Mais si on le prépare, et qu'on le touche alternativement, plusieurs fois de suite, à la fin il échappe aux intermittences d'action, s'échauffe, et jette du gaz en tourbillons, sans qu'il soit possible de calmer l'effervescence.

Depuis que ces expériences ont été faites, j'ai trouvé dans les transactions de la société royale de Londres, pour l'année 1790, un Mémoire très curieux de Keir, intitulé : *Experiments and observations on the dissolution of metals in acids, and their precipitations*; dans lequel sont consignés plusieurs faits de ce genre. Keir fut conduit à remarquer l'état préparé du fer, en étudiant la précipitation de l'argent par ce métal, où

Bergman avant lui, avait trouvé des anomalies. Il a même reconnu que cet état singulier peut être développé par l'action de l'acide nitreux. Mais les effets remarquables des contacts avec d'autres métaux, qui font réntrer ces faits dans la classe des phénomènes électro-chimiques, lui ont échappé. Que le contact d'un métal puisse protéger un autre métal de l'action d'un agent chimique, aussi long-temps que le contact dure, cela n'offre à présent rien de remarquable (c'est ce qui arrive lorsqu'on place un morceau de cuivre sur du platine, et qu'on y verse de l'acide nitrique). Mais ce que je trouve de singulier dans les expériences décrites ci-dessus, c'est que l'effet peut se prolonger indéfiniment après que le contact est rompu ; et qu'un état électrique permanent peut exister à la surface d'un métal, et s'y maintenir par son propre effort, contraire à ce qui existe habituellement dans ce même métal et à ce qui continue d'exister, même dans cet état forcé de la surface, à la plus petite profondeur dans son intérieur.

J'ai l'honneur d'être, etc., etc., etc.

Slough, 19 août 1833.

Sur un Phénomène d'optique et de Physiologie;

Par M. Quetelet.

« En répétant l'expérience décrite par Newton, dans la 16ᵉ question à la fin de son optique, sur la production

de la lumière par une faible pression sur l'œil, sir D. Brewster trouva qu'il était nécessaire de modifier la proposition de Newton que *les couleurs s'évanouissent en une seconde, quand l'œil et le doigt demeurent en repos*; il trouva en effet que les couleurs continuaient tant que durait la pression. Quant à la nature de la lumière produite, sir D. Brewster n'a vu que des cercles *blancs* et *noirs*, avec une teinte générale rouge, provenant de la lumière qui passait à travers la paupière fermée, au lieu que Newton parle de couleurs semblables à celles des plumes de paon.

Newton et sir D. Brewster ne paraissent s'être occupés que des phénomènes produits par la pression exercée sur un seul œil; mais, quand la pression s'exerce à la fois symétriquement sur les deux yeux, les apparences lumineuses deviennent bien autrement remarquables; et, ce qu'il y de particulier, c'est qu'elles affectent une forme régulière qui paraît être la même chez tous les individus.

Si l'on exerce, par exemple, simultanément une pression sur les deux yeux, dans des directions opposées et qui tendent à séparer les deux globes ou à les rapprocher, on apercevra d'abord une lumière rouge-bleuâtre; puis, au bout de quelques instans, une lumière d'un blanc-jaunâtre : presque en même temps cette lumière se séparera comme en petits lozanges qui se distribueront régulièrement sur un faisceau de droites qui concourent vers un même centre, et qui ne paraissent pas s'écarter de plus de 45° de chaque côté de la perpendiculaire à la droite, qui passe par les centres des deux yeux. Ce faisceau de droites ne se montre qu'un instant très court et

paraît dégénérer en hyperboles ayant toutes pour axe commun la perpendiculaire dont nous avons parlé, et des foyers communs où viennent se placer deux taches informes et rougeâtres; ces foyers s'écartent ensuite, et le fond de ce tableau brillant devient très onduleux. Des ondes éblouissantes semblent jaillir à tout instant de divers points et particulièrement de celui qui servait de point central au faisceau de droites et aux hyperboles.

Dès que la pression a cessé, ou vient à se ralentir, on n'aperçoit plus qu'une tache noire, entourée d'une lumière jaunâtre, et couverte de petits filamens rouges et jaunes qui s'agitent avec une rapidité très grande. Quand on continue à tenir les yeux couverts, cette tache et le cercle qui l'entoure finissent par prendre une teinte rougeâtre uniforme, qui persiste encore très long-temps et finit par s'éteindre graduellement.

On voit rarement le phénomène avec toutes les circonstances que nous venons de décrire, parce qu'il faut quelque habitude pour le produire, et que la pression sur les yeux, qui est assez douloureuse, doit être suffisamment forte. Même, lorsque la pression n'est pas très régulière, le phénomène se modifie assez sensiblement; du reste, il est toujours très facile d'en saisir les principales circonstances. »

Programme des Prix proposés par l'Académie des Sciences pour les années 1834 et 1835.

Grand prix des sciences physiques pour 1835.

L'Académie propose, pour le grand prix des sciences physiques qu'elle distribuera, s'il y a lieu, dans sa séance publique de 1835, le sujet suivant :

Examiner si le mode de développement des tissus organiques chez les animaux peut être comparé à la manière dont se développent les tissus des végétaux.

Rappeler à cette occasion les divers systèmes des physiologistes, répéter leurs expériences et voir jusqu'à quel point elles s'accordent avec les règles du raisonnement et les lois générales de l'organisation.

S'assurer surtout si les animaux d'un ordre inférieur se développent d'une autre manière que ceux d'un ordre supérieur ; s'il existe aussi dans l'accroissement des acotylédones, monocotylédones et dicotylédones autant de différences que l'ont cru quelques auteurs ; enfin si chez les dicotylédones il y a à la fois plusieurs modes d'accroissement.

Le prix consistera en une médaille d'or de la valeur de 3000 fr. Les mémoires devront être remis au secrétariat de l'Académie avant le 1er avril 1835. Ce terme est de rigueur. Les auteurs devront inscrire leur nom dans un billet cacheté, qui ne sera ouvert que si la pièce est couronnée.

Prix d'astronomie fondé par M. de Lalande.

La médaille fondée par M. de Lalande, pour être donnée annuellement à la personne qui, en France ou ailleurs (les membres de l'Institut exceptés), aura fait l'observation la plus intéressante ou le mémoire le plus utile aux progrès de l'astronomie, sera décernée dans la séance publique de l'année 1834.

La médaille est ordinairement de 635 fr.; mais, en 1834, l'Académie, s'il y a lieu, pourra en augmenter la valeur de toutes les sommes qui sont restées disponibles dans les années 1831, 1832 et 1833.

Prix de physiologie expérimentale fondé par M. de Montyon.

Feu M. le baron de Montyon ayant offert une somme à l'Académie des sciences, avec l'intention que le revenu fût affecté à un prix de physiologie expérimentale à décerner chaque année, et le Roi ayant autorisé cette fondation par une ordonnance en date du 22 juillet 1818, l'Académie annonce qu'elle adjugera une médaille d'or de la valeur de *huit cent quatre-vingt-quinze francs* à l'ouvrage, imprimé ou manuscrit, qui lui paraîtra avoir le plus contribué aux progrès de la physiologie expérimentale.

Le prix sera décerné dans la séance publique de 1834.

Les ouvrages ou mémoires présentés par les auteurs devront être envoyés francs de port au secrétariat de l'Institut avant le 1er avril 1834.

Prix de mécanique fondé par M. de Montyon.

M. de Montyon a offert une rente sur l'État, pour la fondation d'un prix annuel, autorisé par une ordonnance royale du 29 septembre 1819, en faveur de celui qui, au jugement de l'Académie royale des sciences, s'en sera rendu le plus digne en inventant ou en perfectionnant des instrumens utiles aux progrès de l'agriculture, des arts mécaniques et des sciences.

Ce prix sera une médaille d'or de la valeur de *cinq cents fr.* Les ouvrages ou mémoires adressés par les auteurs, ou, s'il y a lieu, les modèles des machines ou des appareils devront être envoyés francs de port au secrétariat de l'Institut, avant le 1er avril 1834.

Prix divers du legs Montyon.

Conformément au testament de feu M. le baron Auget de Montyon et aux ordonnances royales du 29 juillet 1821, du 2 juin 1824 et du 23 août 1829, il sera décerné un ou plusieurs prix aux auteurs des ouvrages ou des découvertes qui seront jugés les plus utiles à l'art de guérir, et à ceux qui auront trouvé les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.

L'Académie a jugé nécessaire de faire remarquer que les prix dont il s'agit ont expressément pour objet des découvertes et inventions propres à perfectionner la médecine ou la chirurgie, ou qui diminueraient les dangers des diverses professions ou arts mécaniques.

Les pièces admises au concours n'auront droit aux

prix qu'autant qu'elles contiendront une découverte parfaitement déterminée.

Si la pièce a été produite par l'auteur, il devra indiquer la partie de son travail où cette découverte se trouve exprimée : dans tous les cas, la commission chargée de l'examen du concours fera connaître que c'est à la découverte dont il s'agit que le prix est donné.

Les sommes, qui seront mises à la disposition des auteurs des découvertes ou des ouvrages couronnés, ne peuvent être indiquées d'avance avec précision, parce que le nombre des prix n'est pas déterminé; mais les libéralités du fondateur et les ordres du Roi ont donné à l'Académie les moyens d'élever ces prix à une valeur considérable; en sorte que les auteurs soient dédommagés des expériences ou recherches dispendieuses qu'ils auraient entreprises, et reçoivent des récompenses proportionnées aux services qu'ils auraient rendus, soit en prévenant ou diminuant beaucoup l'insalubrité de certaines professions, soit en perfectionnant les sciences médicales.

Conformément à l'ordonnance du 23 août, il sera aussi décerné des prix aux meilleurs résultats des recherches entreprises sur les questions suivantes proposées par l'Académie, conformément aux vues du fondateur.

Les ouvrages ou mémoires présentés par les auteurs devront être envoyés francs de port au secrétariat de l'Institut avant le 1er avril 1834.

Prix de statistique fondé par M. de Montyon.

Parmi les ouvrages qui auront pour objet une ou plusieurs questions relatives à la statistique de la France, celui qui, au jugement de l'Académie, contiendra les recherches les plus utiles, sera couronné dans la première séance publique. On considère comme admis à ce concours les mémoires envoyés en manuscrit, et ceux qui, ayant été imprimés et publiés, seront parvenus à la connaissance de l'Académie; sont seuls exceptés les ouvrages de ses membres résidans.

Les mémoires manuscrits ou imprimés, adressés par les auteurs, doivent être envoyés au secrétariat de l'Institut, francs de port, et remis avant le 1er avril 1834; ils peuvent porter le nom de l'auteur; ce nom peut aussi être écrit dans un billet cacheté joint au mémoire.

Le prix consistera en une médaille d'or équivalente à la somme de *cinq cent trente francs*. Il sera décerné dans la séance publique de 1834.

Les concurrens pour tous les prix sont prévenus que l'Académie ne rendra aucun des ouvrages qui auront été envoyés au concours, mais les auteurs auront la liberté d'en faire prendre des copies.

Prix décernés par l'Académie royale des Sciences pour l'année 1833.

1. *Grand prix des sciences physiques.*

L'Académie avait proposé pour sujet du grand prix des sciences physiques les questions suivantes :

Les organes creux que M. Schultz a désignés sous le nom de vaisseaux du latex, existent-ils dans le plus grand nombre des végétaux, et quelle place y occupent-ils ? Sont-ils séparés les uns des autres ou réunis en un réseau par de fréquentes anastomoses ? Quelles sont l'origine, la nature et la destination des sucs qu'ils contiennent ? Ces sucs ont-ils un mouvement de translation, et à quelle cause, soit interne, soit externe, faut-il attribuer ce mouvement ? Enfin, jusqu'à quel point est-on en droit d'adopter ou de rejeter l'opinion de quelques physiologistes modernes qui admettent dans les végétaux une circulation de sucs comparable à celle du sang dans les animaux ?

Le prix a été décerné au mémoire de M. Schultz.

Si dans ce mémoire il se trouve des idées hypothétiques que ne justifient pas suffisamment les faits allégués par l'auteur lui-même, et des omissions qui quelquefois affaiblissent la valeur des preuves qu'il produit, il n'en est pas moins vrai que ce travail, soit par le grand nombre de bonnes observations, soit par l'importance des résultats, marche de pair avec tout ce qui a paru de plus beau en physiologie végétale dans ces der-

niers temps, et qu'il répond d'une manière très satisfaisante à la plupart des questions posées par l'Académie.

2. *Médaille fondée par Lalande.*

L'Académie a décerné cette année, sur les fonds provenant de la rente que Lalande lui a léguée, une médaille d'or de la valeur de 635 francs, à M. Herschel fils, pour l'ensemble de ses travaux sur les étoiles doubles.

3. *Prix de physiologie expérimentale fondé par M. de Montyon.*

L'Académie accorde, à titre d'encouragement, une médaille de 300 fr. à chacun des auteurs dont les noms suivent :

MM. Breschet....	pour ses recherches sur l'œuf de l'espèce humaine ;
Meyen.....	pour ses travaux de phytotomie;
Purkinje...	pour son travail sur les cellules fibreuses des anthères;
Velpeau....	pour son travail sur l'embryologie ou ovologie humaine.

Prix de mécanique fondé par M. de Montyon.

Deux mémoires ont été présentés cette année au concours et sont arrivés en temps utile; l'un a pour objet la *construction d'une chaudière destinée à prévenir les explosions*. Il offre une idée neuve qui consiste à enve-

lopper les tubes bouilleurs où la vapeur se forme, d'un liquide qui ne bout qu'à 150° environ. Toutefois, l'expérience n'a point encore prononcé sur les différentes dispositions que l'auteur emploie pour réaliser l'application du principe qu'il a conçu.

L'autre mémoire offre pour la première fois l'application en grand d'un principe indiqué par Coulomb, et *relatif à l'élévation des fardeaux*. C'est en faisant servir le poids des hommes à cette élévation, qu'on emploie leur force de la manière la plus avantageuse. L'économie s'élève à plus de la moitié de la dépense qu'auraient nécessitée les moyens les plus avantageux. L'auteur de ce second mémoire ayant eu des déblais considérables à faire exécuter, a réalisé cette économie, et son exemple ne manquera pas d'être imité par les ingénieurs et les architectes qui auront à diriger des travaux du même genre.

L'Académie, sans décerner le prix, accorde à chacun des auteurs de ces mémoires, MM. Galy Cazalat et Coignet, une mention honorable et une médaille de la valeur de 500 fr., réservant d'ailleurs à l'auteur du premier mémoire, à M. Galy Cazalat, tous ses droits au concours de l'année prochaine.

5. *Prix fondé par M. de Montyon.*

En faveur de celui qui aura découvert les moyens de rendre un art ou un métier moins insalubre.

L'Académie n'ayant reçu aucune pièce qui remplît les intentions du donateur, ce prix n'a pu être décerné cette année.

6. *Prix de médecine fondé par M. de Montyon.*

En faveur de ceux qui auront perfectionné l'art de guérir.

L'Académie a décidé qu'il serait accordé cette année, à titre d'encouragement :

1° Une somme de 2,000 fr. à M. Forget pour les perfectionnemens qu'il a apportés, par son ouvrage, à l'hygiène et à la médecine navales.

2° Une somme de 5,000 francs à M. Colombat pour les travaux qu'il a publiés sur le mécanisme de la prononciation, et pour les succès qu'il a obtenus dans le traitement de quelques vices de prononciation et en particulier du bégaiement.

3° Une somme de 2,000 francs à M. Baudelocque, neveu, pour l'invention d'un forceps, applicable aux cas très rares où l'accouchement est rendu impossible par la déformation du bassin, et applicable seulement après que la mort de l'enfant a été constatée par des gens de l'art.

4° Une somme de 1500 fr. à M. Scipion Pinel pour ses observations manuscrites d'anatomie pathologique relatives à l'encéphale.

5° Un prix de 6,000 fr. à M. le docteur baron Heurteloup pour l'invention et l'application qu'il a faite avec succès de *l'écrasement par percussion* à la destruction de la pierre dans la vessie.

6° Une somme de 4,000 fr. à M. le docteur Jacobson, de Copenhague, pour l'application qu'il a faite avec succès de *l'écrasement par pression* à la destruction de la pierre dans la vessie.

7° A M. Sirhenri, coutelier, une somme de 2,000 fr. pour la part qu'il a prise à l'invention et à la confection des instrumens destinés à *écraser par pression* la pierre dans la vessie.

Médailles d'encouragement de la valeur de 1,000 fr. chacune pour les travaux sur le choléra.

Depuis que le choléra s'est étendu de l'Inde aux diverses parties du globe, l'Académie des sciences est devenue le point où aboutissent la plupart des travaux qui sont publiés sur cette maladie. La haute importance qui se rattachait à ces communications a été accrue encore par l'invasion de cette maladie en France et par les recherches nombreuses dont elle a été l'objet parmi nous. Bien que ces travaux laissent beaucoup à désirer, principalement en ce qui concerne les causes et le traitement, néanmoins comme des résultats utiles ont été la suite des recherches savantes et des efforts faits par les médecins sur les diverses parties du globe où le choléra a régné, l'Académie a cru devoir accorder une médaille en or de la valeur de mille francs à chacun des auteurs dont les noms suivent :

1° A M. le docteur Anhesley (Anglais), pour les observations qu'il a recueillies dans l'Inde sur le choléra.

2° A MM. les docteurs Marcus et Jachnichen (Russes), pour leur relation du choléra-morbus à Moscou, une médaille à chacun.

3° A M. le docteur Diffembach (Prussien), pour ses expériences et ses travaux relatifs au choléra-morbus de Berlin.

4° A M. le docteur Marcin-Kowski (Polonais), pour les faits et les renseignemens qu'il a fournis sur le choléra-morbus de Varsovie.

5° A MM. les docteurs Gaymard et Gérardin (une médaille à chacun), pour leur relation du choléra-morbus en Russie, en Prusse et en Autriche, pendant les années 1831 et 1832.

6° A M. le docteur Foy, pour sa relation du choléra-morbus en Pologne.

7° A M. le docteur Brière de Boismont, pour sa relation historique et médicale du choléra en Pologne.

8° A MM. les docteurs Bouillaud, Fabre et Guérin, pour leurs ouvrages sur le choléra-morbus de Paris, et pour les services rendus par les publications périodiques faites sous leur direction pendant la durée de l'épidémie (une médaille à chacun).

9° A M. le docteur Rayer pour ses recherches sur le choléra, et pour ses expériences sur les fluides rendus par les cholériques.

10° A M. le docteur Scoutetten, pour sa relation historique et médicale de l'épidémie du choléra qui a régné à Berlin en 1831.

11° A M. le docteur Lassis, pour les recherches et les efforts qu'il n'a cessé de faire dans la vue de prouver la non contagion du choléra.

Prix de statistique fondé par M. de Montyon.

Ce prix, consistant en une médaille de la valeur de *cinq cent trente francs*, a été décerné à l'*Essai sur la statistique morale de la France*, de M. Guerry, avocat à la cour royale de Paris.

L'Académie accorde une première mention honorable à la *Statistique de la vigne dans le département de la Côte-d'Or*, par M. le docteur Morelot.

Une seconde mention honorable est décernée à la *Carte de la navigation de la France, de la Belgique et de la Hollande*, dressée à l'administration générale des ponts-et-chaussées d'après les documens les plus authentiques, par M. Dubrena.

Programme extraordinaire de deux Prix de Garance fondés par souscription et proposés par la Société industrielle de Mulhausen, pour être décernés dans son assemblée générale du mois de mai 1835.

Premier prix.

Prix de 16,000 fr. (1), pour trouver un moyen de fixer, par une seule teinture, toute la matière colorante de la garance, ou du moins un tiers de plus qu'on en a obtenu jusqu'à présent par les procédés ordinaires de teinture, sur la toile de coton mordancée.

Toutes les couleurs à base d'alumine et d'oxide de fer, obtenues par les nouveaux procédés, devront avoir la

(1) Le produit de la souscription s'est élevé jusqu'à ce moment à 32,000 fr. pour les deux prix, mais la Société industrielle prévoyant une augmentation dans la souscription, fera connaître plus tard la somme définitive qu'elle décernera pour ses prix ainsi que la liste des souscripteurs.

même intensité, la même vivacité et solidité que donnent les teintures en garance, actuellement en usage, et devront soutenir le passage aux chlorures alcalins, aux savons, aux acides, aux alcalis et à l'exposition au soleil.

Les parties non imprimées de mordant, pour fond blanc, ainsi que les mêmes parties enlevées en blanc dans les fonds à teindre, devront se conserver au moins aussi bien que par nos procédés ordinaires, et ne pas présenter plus de difficultés au blanchîment complet de de ces parties.

Les moyens d'avivage des couleurs garancées devront être les mêmes que ceux employés jusqu'à présent, ou bien n'être ni plus dispendieux, ni présenter plus de difficultés.

Les nouveaux procédés de teinture devront offrir les mêmes avantages pour la teinture du rouge turc sur toile huilée et pour les fonds mixtes, en rougissant les teintures de quercitron ou de gaude.

L'avantage ne devra toutefois point être au détriment du temps employé pour la teinture, ni du combustible, et il devra être applicable aux garances d'Avignon, comme aux garances d'Alsace.

Les frais pour l'emploi de 50 kil. de garance, par les nouveaux procédés, ne devront pas dépasser de quatre fr. ceux que le même poids de garance a occasionnés jusqu'à présent par les procédés ordinaires.

Deuxième prix.

Prix de 16,000 fr., pour trouver un rouge d'application de garance, dans lequel il n'entre d'autre ma-

tière colorante que la garance, ayant la même intensité, la même vivacité et solidité que les plus beaux rouges ou roses teints en garance, pouvant s'imprimer au rouleau comme à la planche, sur toile de coton blanche, sans préparations préliminaires, et n'ayant besoin d'autre opération, après l'impression, que le lavage à l'eau ou une exposition à la vapeur. Il devra résister à l'action du soleil, des chlorures alcalins, des savons, des acides et des alcalis tout aussi bien que le rouge teint en garance. Cette couleur devra être susceptible de donner tous les degrés de nuances du rouge foncé au rose clair.

Le prix du pot (2 litres) de cette couleur ne devra pas dépasser 10 fr.

Depuis que nous savons que la garance qui a déjà servi à la teinture, retient encore une grande quantité de matière colorante rouge qui ne peut pas s'extraire par l'eau chaude ou par nos moyens ordinaires de teinture, nos vues se portent principalement sur un moyen de pouvoir utiliser cette matière colorante perdue. L'acide sulfurique étendu lui donne la propriété de reteindre, comme la garance fraîche, mais avec la différence que cette couleur n'a plus aucune solidité. La fugacité de cette teinture ne provient pas d'une altération de la matière colorante, puisqu'on parvient par plusieurs moyens à lui donner de la solidité, mais ces moyens sont ou trop coûteux ou trop longs, ou enfin le plus souvent variables dans les résultats, surtout en opérant en grand. On peut retirer de cette garance qui a déjà servi à la teinture, et qui est ainsi traitée par l'acide sulfurique, jusqu'à deux cinquièmes de ce qu'elle avait déjà rendu

en première teinture, et sans qu'elle se trouve pour cela épuisée de toute matière colorante. En comptant ainsi toutes les pertes que nous éprouvons par nos procédés pratiqués jusqu'à présent, on trouve, sans exagérer, que nous devrions au moins retirer moitié plus de matière colorante que nous n'en obtenons.

Cette matière tinctoriale ayant déjà été examinée par beaucoup d'auteurs, nous nous abstiendrons de résumer leurs expériences, et nous renvoyons les personnes qui s'occuperont de la solution de ces questions, aux *Bulletins de la société industrielle de Mulhausen*, n°s 3, 17 et 22, et au *Mémoire* de MM. Gautier de Claubry et Persoz, publiés dans les *Annales de chimie et de physique*, tom. XLVIII, septembre 1831, p. 69.

Les mémoires et, s'il y a lieu, les dessins, pièces justificatives et échantillons accompagnés d'un bulletin cacheté renfermant le nom de l'auteur, devront être adressés francs de port, avant le 16 décembre 1834, au président de la Société industrielle de Mulhausen.

Si les mémoires envoyés au concours remplissaient seulement une partie des conditions du programme, la Société industrielle se réserve la faculté de décerner aux auteurs des médailles d'or, d'argent ou de bronze, suivant les avantages que ces mémoires apporteraient à la fabrication des toiles de coton peintes.

Dans le cas où les prix ne seraient pas remportés au concours de 1835, ils seraient remis à un autre et dernier concours, pour être décernés en mai 1836.

L'auteur qui remportera le prix ne pourra plus disposer ni de son mémoire, ni de son invention, soit pour les publier ou pour les vendre.

OURS.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	741,80	+10,2	98	743,56	+13,4	65	745,53	+14,0	56	749,50	+ 9,7	85	+14,0	+ 9,7	Couvert.	O.
2	756,04	+11,8	55	757,00	+13,8	46	757,40	+14,0	40	757,60	+11,5	72	+15,3	+ 7,0	Nuageux.	O. N. O.
3	751,70	+13,5	89	750,73	+15,5	92	749,94	+16,5	69	748,33	+12,0	94	+15,5	+10,2	Pluie fine.	S. O.
4	749,36	+11,3	95	750,20	+12,3	88	751,90	+ 9,0	98	756,14	+ 9,5	90	+12,3	+ 8,5	Quelques éclaircies.	N.
5	759,46	+12,4	78	759,05	+14,5	68	759,02	+15,1	60	759,93	+10,7	86	+15,1	+ 7,0	Couvert.	N. E.
6	756,30	+14,0	78	754,70	+16,5	70	753,47	+17,4	67	752 86	+16,3	73	+17,4	+10,0	Nuageux.	N. N. E.
7	751,52	+12,5	96	751,50	+13,2	99	751,35	+12,5	99	751,26	+12,7	99	+13,2	+11,7	Couvert, brouillard.	N.
8	750,15	+13,5	99	750,36	+14,8	90	750,50	+15,3	93	751,70	+13,3	99	+15,3	+12,3	Couvert.	O.
9	753,83	+14,4	96	754,77	+15,7	84	754,75	+17,5	72	756,47	+14,6	96	+17,5	+12,7	Couvert.	E.
10	757,26	+14,0	99	757,10	+16,3	85	755,50	+19,0	70	756,83	+12,5	95	+19,0	+10,0	Couvert.	O.
11	755,22	+18,0	76	754,92	+17,7	69	753,90	+14,7	98	753,60	+13,5	95	+18,0	+11,2	Pluie.	S. O.
12	758,36	+14,5	76	758,68	+16,0	52	759,02	+15,0	55	750,85	+ 9,8	88	+16,0	+ 9,0	Nuageux.	O. N. O
13	761,76	+13,2	74	761,00	+14,9	57	760,16	+15,5	50	759,40	+17,7	74	+15,5	+ 6,6	Nuages clairs.	S.
14	756,97	+15,5	62	755,82	+18,5	50	754,88	+20,3	47	754,58	+14,5	77	+20,3	+ 8,0	Nuageux.	S. E.
15	754,94	+18,5	77	754,80	+18,9	78	754,27	+18 5	66	754,36	+13,7	90	+18,9	+13 0	Couvert.	O.
16	755,00	+15,4	80	752,20	+19,0	55	751,60	+17,8	60	751,34	+13,8	96	+19,0	+ 9,8	Nuageux.	S. O.
17	749,50	+16,2	84	748,93	+17,4	84	749,00	+19,0	65	751,46	+14,1	99	+19,0	+13,0	Pluie.	S. O.
18	752,62	+16,1	77	752,60	+18,3	64	752,50	+18,6	60	754,08	+12,5	99	+18,6	+10,0	Couvert.	O.
19	757,04	+14,0	81	757,45	+16,7	55	757,34	+16,2	44	759,45	+11,0	78	+16,7	+ 9,0	Nuageux.	N. O.
20	760,24	+12,0	89	760,14	+15,8	71	759,52	+17,0	60	760,42	+13,0	85	+17,4	+ 7,5	Nuageux	N. E.
21	759,50	+13,0	91	759,04	+15,2	78	758,32	+16,6	73	758,13	+12,8	92	+16,6	+11,4	Couvert.	N.
22	757,67	+14,0	83	756,90	+19,0	68	756,27	+16,5	64	755,00	+12,5	90	+19,0	+12,0	Nuageux.	O.
23	754,94	+15,5	70	753,60	+18,4	58	752,20	+17,2	60	751,47	+12,5	90	+18,4	+ 7,5	Nuageux.	S. E.
24	748,53	+16,0	75	747,50	+21,8	50	746,35	+24,3	47	748,60	+17,0	98	+24,3	+10,0	Nuageux.	S.
25	752,55	+19,0	75	752,60	+20,1	72	752,10	+20,0	72	752,33	+15,1	99	+20,1	+13,2	Pluie.	S. O.
26	753,42	+14,8	85	753,18	+18,8	66	753,22	+17,1	70	754,10	+13,8	94	+18,8	+11,8	Nuageux.	S.
27	752,50	+12,6	100	752,10	+15,0	85	751,42	+14,5	88	751,37	+14,0	98	+15,0	+12,2	Couvert	N.
28	749,70	+15,7	82	749,40	+19,0	66	748,90	+15,8	85	752,17	+10,8	99	+19,0	+10,8	Très-nuageux.	S. S. O.
29	756,33	+13,7	82	756,75	+16,7	53	754,75	+18,0	53	759,37	+11,6	94	+18,0	+10,0	Nuageux.	S. O.
30	761,96	+11,3	91	761,38	+16,6	67	761,32	+17,4	59	761,94	+13,5	82	+17,4	+ 8,3	Nuageux.	N. E.
1	752,74	+12,8	88	752,90	+14,6	79	752,94	+15,0	72	754,06	+12,3	89	+15,6	+ 9,9	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	755,96	+15,3	78	755,65	+17,3	64	755,22	+17,3	60	756,00	+13,4	88	+17,9	+ 9,7	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 5,830
3	754,71	+14,6	84	754,25	+18,1	66	753,48	+17,7	67	754,45	+13,4	93	+18,7	+10,7	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse, 5,280
	754,47	+14,2	83	754,26	+16,6	70	753,88	+16,7	67	754,83	+13,0	90	+17,4	+10 1	Moyennes du mois, +13,7.	

Suite *du Mémoire sur le Choc d'une Veine liquide lancée contre un plan circulaire;*

Par Félix Savart.

§ VII. *Influence de l'adhérence du liquide à la surface du disque.*

Nous avons vu jusqu'ici qu'une veine liquide qui tombait normalement sur un plan s'épanouissait constamment en formant une nappe en contact immédiat avec ce plan, et que par conséquent, sous cette incidence, le jet ne se réfléchissait point : l'expérience montre que, pour des incidences quelconques, il en est toujours de même, c'est-à-dire qu'on peut admettre en principe que les liquides ne jouissent pas de la propriété de se réfléchir comme les solides, ce qu'il faut sans doute attribuer à ce que, d'une part, l'adhérence qu'ils contractent avec les corps, contre lesquels ils viennent frapper, empêche qu'ils ne puissent ensuite s'en séparer; et de l'autre, à ce que les filets les plus extérieurs de la veine n'arrivent jamais au contact du plan et empêchent ceux qui y sont de se relever.

Ces causes agissent avec assez d'énergie pour qu'une veine qui tombe normalement sur une sphère se répartisse uniformément sur toute sa surface, aussi bien sur l'hémisphère inférieur que sur le supérieur, et pour qu'une veine qui tombe normalement sur un cylindre horizontal s'enroule de part et d'autre sur sa surface et

ne l'abandonne que quand les deux parties du jet venant à se rencontrer sur l'arête inférieure, s'y réunissent pour y former une nappe commune. Mais, parmi tous les phénomènes de cette nature que j'ai examinés, il n'en est aucun où l'influence de ces causes se montre d'une manière plus remarquable que dans le cas où une veine liquide, lancée par un orifice circulaire, suivant une direction horizontale, va frapper un cylindre également horizontal et dont l'axe est perpendiculaire à celui du jet. Les figures 4, 5, ... 12, de la planche 3, représentent en perspective, et au cinquième de la grandeur naturelle, les diverses modifications imprimées à une veine placée dans ces conditions, et lancée sous une pression de 152 cent., par un orifice de 3 millim. de diamètre. Le cylindre était en verre et son diamètre était de $2^c,7$; il était disposé de manière qu'on pouvait l'élever et l'abaisser à volonté parallèlement à lui-même, sans qu'il cessât d'être horizontal. Les figures notées *m*, annexées à chaque figure principale, représentent, dans chaque cas, la section normale du cylindre, comprise dans le plan vertical qui contenait l'axe du jet, ainsi que la hauteur à laquelle le jet venait la frapper.

La figure 4 montre qu'à l'instant où l'arête inférieure du cylindre touche la veine, il se manifeste entre les deux corps une adhérence qui a pour résultat la formation d'une lame mince et plane *b*, qui est comme une sorte de toile liquide, tendue entre le cylindre, auquel elle adhère par sa base, et la veine qui se relève alors comme si, au lieu d'avoir été lancée horizontalement, elle l'eût été obliquement de bas en haut.

Dans la figure 5, le jet se partage d'abord en trois par-

ties, l'une qui ressemble au jet de la figure 4, avec cette différence qu'elle est beaucoup plus relevée, et les deux autres, que l'adhérence, à raison de leur obliquité, contraint à s'enrouler autour du cylindre, dont elles font le tour entier avant de se verser en *c* et en *d*. Ces deux dernières portions lancent chacune en arrière un petit jet *e* et *e'* qui s'élève à plusieurs décimètres de hauteur, et dont la production paraît tenir à ce que le liquide qui remonte directement derrière le cylindre, suivant la direction de la flèche, venant à rencontrer celui qui a parcouru la demi-circonférence antérieure en sens contraire, en détermine la séparation d'après les bourrelets hélicoïdaux adhérens *c* et *d*. En effet, il faut noter que, quand une veine frappe un cylindre, elle s'épanouit en rayonnant dans tous les sens, comme elle le fait quand elle choque un plan, et que la seule différence qu'il y ait entre les deux cas, consiste en ce que la vitesse de tous les rayons est détruite inégalement, dans le cas du cylindre, selon l'inclinaison plus ou moins grande de la portion de surface qu'ils y ont chacun à parcourir; ainsi, quand la veine est au-dessous de l'axe, les filets supérieurs de la nappe rayonnante qu'elle tend à former étant obligés de revenir en arrière, presque sur eux-mêmes, ils perdent d'autant plus promptement leur vitesse que la veine est plus près d'être tangente au cylindre, et c'est le contraire quand la veine frappe au-dessus de l'axe.

Le cylindre continuant encore à s'abaisser, les deux petits jets *e* et *e'* de la figure 4 s'enroulent peu à peu autour des bourrelets *c* et *d*, et le jet *a* se relève de plus en plus jusqu'à devenir vertical (fig. 6), auquel cas sa hauteur

devenait égale, pour la pression de 152 c., à 76 c., c'est-à-dire à la moitié de la hauteur de la colonne qui pressait à l'orifice. Pendant le passage de la veine à la position *m* (fig. 7), le jet *a* se renverse insensiblement en arrière, et enfin il disparaît entièrement lorsque la veine frappe le cylindre à égale distance de ses arêtes supérieure et inférieure (fig. 8), où il ne se forme plus qu'une sorte de bourrelet liquide horizontal et assez irrégulier, sur l'arête diamétralement opposée à celle qui est frappée par le jet. Mais si, alors, on regarde attentivement la nappe liquide, on voit que, tant en dessus qu'en dessous du cylindre, les molécules fluides suivent des directions divergentes, à partir du point où frappe la veine.

Si le cylindre continue encore à descendre, des phénomènes analogues se reproduisent en sens contraire; on voit de suite que le cas de la figure 9 est l'opposé de celui de la figure 6; que celui de la figure 10 correspond à celui de la figure 5; que celui de la figure 11 est analogue à un intermédiaire entre le cas de la figure 4 et celui de la figure 5; et enfin que le cas de la figure 12 est l'opposé de celui de la figure 4.

Il résulte donc de là que, sous l'influence de la force attractive qui se manifeste entre la veine et la surface du cylindre de verre, la direction du mouvement peut être complètement changée, et que le jet peut même faire le tour entier du cylindre avant de s'en séparer. Il est à noter que, pour que ces expériences réussissent bien, il faut que la surface du cylindre soit de nature à se mouiller bien également, c'est-à-dire à se recouvrir, dans toute

son étendue, d'une couche d'eau continue, qui puisse y rester adhérente.

Ces phénomènes, qui mériteraient d'être suivis dans tous leurs détails, et que je ne rapporte ici que parce qu'ils montrent avec évidence que la force attractive qui se manifeste entre un corps solide en repos et un liquide en mouvement peut acquérir une grande intensité, mettent hors de doute 1° que les liquides, loin de jouir de la propriété de se réfléchir comme les solides, en suivent au contraire la surface, sous quelqu'angle qu'ils viennent la frapper; 2° que la vitesse des filets liquides qui composent les nappes de révolution formées lors du choc d'une veine contre un plan circulaire, doit être, à en juger par analogie, notablement influencée par l'adhérence.

Il est clair d'ailleurs, d'après ces expériences, que l'état du bord des disques doit modifier la forme et les dimensions des nappes d'une manière très prononcée, puisque, si leur bord est arrondi, fût-ce même très légèrement, les filets liquides en devront suivre le contour, au moins dans une certaine étendue, ce qui occasionnera un changement de courbure et de diamètre des nappes. L'expérience directe, ainsi qu'on va le voir, vient à l'appui de cette déduction des faits précédens.

Les numéros 1 à 5 de la figure 13 représentent, au cinquième de la grandeur naturelle, les phénomènes qu'on obtient, pour une pression de 50 c. et un orifice de 3 millim. de diamètre, avec des disques de 27 mill. de diamètre, arrondis sur le bord et dont les épaisseurs sont respectivement de 6 millim., 4 millim., 2 millim., 1 millim. et $0^{mm},5$. Pour les trois premiers disques, il se

forme une nappe qui adhère à leur face supérieure, et qui se recourbe sur leur bord libre pour s'appliquer ensuite à leur face inférieure, puis à la tige qui les supporte. Pour le n° 4 qui n'a plus que 1 millim. d'épaisseur, la couche liquide commence à se détacher de la face inférieure du disque, et elle forme une très petite nappe ridée et irrégulière, attendu que l'adhérence à la face inférieure a lieu encore à certains points; mais pour le n° 5, dont le bord a un rayon de courbure qui n'est plus que d'un quart de millimètre, la nappe se détache tout-à-fait de la face inférieure du disque et elle atteint un diamètre de 3 c., diamètre qui est encore moindre que celui qu'elle peut acquérir avec un disque à bord tranchant, comme le montre le n° 6 de la même figure.

Pour des pressions plus fortes, on obtient des phénomènes analogues, avec cette différence, qu'on pouvait prévoir, que la séparation entre les nappes et les disques s'opère pour des disques d'autant plus épais que la pression est plus grande. La figure 14 représente, également réduits au cinquième, les phénomènes qu'on obtient sous une pression de 152 c., avec les mêmes disques dont nous venons de donner les dimensions; et la figure 15, ceux qui se produisent, dans les mêmes circonstances, sous une pression de 488 c. Comme on le voit, même pour cette dernière pression, qui est déjà très forte, il ne se produit point de nappe libre pour les deux premiers disques; seulement la veine, épanouie sur leur face supérieure, se résout, à leur contour, en un grand nombre de petits jets obliques à la direction de la tige support : déjà, pour le n° 3, il se forme une nappe unie, mais qui est presque cylindrique, et le diamètre

de la nappe auréolée du disque n° 6, dont le bord est tranchant, est encore de quatre centimètres plus grand que celui de la nappe du disque n° 5 qui n'a qu'un demi-millimètre d'épaisseur.

Il résulte donc de là qu'à raison de l'adhérence, l'état du bord des disques influe beaucoup sur le diamètre des nappes, ainsi que sur leur courbure, et c'est là la raison pour laquelle, dans toutes nos recherches, nous avons constamment fait usage de disques dont le bord était tranchant.

L'on pourrait penser que la pression atmosphérique n'est pas étrangère à l'inflexion des nappes près du bord libre des disques, et qu'elle entre pour quelque chose dans l'adhérence qui se manifeste entre la nappe et la surface même du plan; mais l'expérience montre que, dans le vide, tout se passe sensiblement de la même manière que dans l'air, même quand on fait l'expérience avec un disque à bord arrondi, et une pression telle que la nappe commence déjà à se séparer de la face inférieure du disque, comme cela a lieu pour le n° 4 de la fig. 13.

Cette influence si grande de l'adhérence au bord libre et plus ou moins arrondi des disques indique, à n'en pas douter, que des phénomènes analogues doivent se passer lors de l'écoulement par des orifices en mince paroi. On conçoit en effet que si l'orifice est arrondi en dedans, ou en dehors du vase, quoique d'ailleurs il soit pratiqué dans une paroi mince, la contraction de la veine doit être moindre que quand le bord est tranchant, et qu'au contraire elle doit être à son maximum dans cette dernière circonstance. C'est sans doute à cette cause qu'il faut particulièrement attribuer les différences qu'on

trouve dans les déterminations des coefficiens de contraction données par différens observateurs.

D'après tout ce qui précède, il est clair que la substance qui forme le disque doit, toutes choses égales d'ailleurs, apporter des changemens dans la forme et dans l'état des nappes, surtout quand la pression est faible. Aussi, si l'on compare entre elles deux nappes produites, l'une par un disque formé d'une substance qui se mouille facilement, comme du bois coupé perpendiculairement à ses fibres, et l'autre par un disque de laiton, on voit que la première est incomparablement plus unie, plus calme que la seconde, que la courbure de sa partie supérieure est d'un rayon plus court, et qu'il se produit entre elle et le contour du disque, lorsqu'il est cylindrique, un petit bourrelet analogue à celui qui se forme à l'intersection d'une eau tranquille et d'un plan solide qui y est plongé verticalement. L'attraction que ce petit bourrelet exerce sur la nappe est la cause qui la détermine à s'infléchir, après qu'elle a quitté le disque, et qui empêche que son diamètre puisse jamais devenir égal à celui de la nappe formée par le disque de laiton de même dimension et de même forme.

§ VIII. *Influence de la température et de la nature du liquide.*

Lorsqu'un jet est lancé verticalement de haut en bas, et qu'il ne rencontre point d'obstacles, on observe que la longueur de sa partie continue varie avec la température, qu'elle est moindre à la température de zéro, par

exemple, qu'à celle de quatre degrés. Mais les différences de longueur étant en général fort légères, et tant de causes diverses pouvant modifier les dimensions de cette partie de la veine, il est difficile de déterminer exactement le rôle que la température joue dans cette circonstance. Il n'en est pas de même quand la veine rencontre un disque qui la force à s'épanouir sous forme de nappe, soit fermée, soit ouverte, soit auréolée; les différences de forme et de dimension sont alors tellement prononcées qu'il est impossible d'en méconnaître la cause, et d'ailleurs la pression nécessaire pour que la nappe se ferme varie beaucoup avec la température du liquide.

Le tableau suivant indique les résultats d'une série d'expériences faites dans le but de déterminer en général le rôle que joue la température dans cette circonstance. Le vase qui servait de réservoir était un simple tube de verre de 54 millim. de diamètre et de $1^m,4$ de hauteur. Ce tube était armé inférieurement d'un orifice de 3 millim. de diamètre, et il était maintenu dans une direction verticale au moyen d'un support convenablement disposé. Le diamètre du disque était de 13 millim. et sa distance à l'orifice de 2 c. A chaque expérience on le remplissait complètement d'eau, dont on déterminait la température, puis ensuite on ouvrait l'orifice, et quand la nappe se fermait, on notait son diamètre et la hauteur du liquide dans le tube.

TEMPÉRATURE de L'EAU.	DIAMÈTRE de LA NAPPE FERMÉE.	PRESSION.
0°	7°.5	67°.5
1 .5	4	40
4	10	78 .3
6	9 .2	67 .5
10	8 .2	64 .8
20	8 .2	59 .4
30	8 .2	56 .7
40	7 .2	48 .6
50	6	40 .5
70	5 .3	35 .1
90	4	23

On voit, d'après ce tableau, que le diamètre de la nappe fermée va en décroissant depuis la température de zéro jusqu'à 1°,5, qu'il croît de nouveau jusqu'à la température de 4°, et qu'à partir de ce point il décroît jusqu'à 90°. La pression nécessaire pour produire la nappe, à ces diverses températures, subit des changemens correspondans, étant d'autant plus considérable que le diamètre de la nappe est lui-même plus grand.

Il résulte donc de là que la force attractive qui unit les molécules de l'eau joue un rôle important dans la formation des nappes, puisque c'est à la température du maximum de densité de l'eau, point où l'on sait que ce fluide est le plus visqueux, que la nappe acquiert son maximum de diamètre. D'ailleurs, le décroissement rapide du diamètre de la nappe, depuis la température de 50° jusqu'à celle de 90°, montre évidemment que ce diamètre deviendrait nul à 100°, point où la force mo-

léculaire serait également nulle et pour lequel la pression serait réduite à rien.

Mais, ce qui est fort remarquable, c'est que entre 0° et 4° il paraît y avoir un point où la viscosité de l'eau est beaucoup plus faible qu'à 0° et surtout qu'à 4°, ce qui semblerait indiquer que les molécules de ce fluide, durant le passage de l'état liquide à l'état solide, tournent toutes et simultanément autour de leur centre de gravité en passant par une position dans laquelle elles se trouvent entre elles dans un état d'équilibre instable.

Ces expériences ayant été faites uniquement en vue de saisir la marche générale du phénomène, et ne pouvant pas, à beaucoup près, être considérées comme exactes, à cause de la petitesse du diamètre du tube dont je me suis servi, et de la rapidité avec laquelle le niveau s'abaissait, j'ai cherché à les répéter, dans des circonstances plus favorables, pour un petit nombre de degrés voisins du maximum de densité de l'eau. J'ai employé pour cela le grand appareil représenté fig. 1re, pl. 1re, et en opérant pendant l'hiver, à diverses époques, et à l'air libre, j'ai pu me procurer les résultats contenus dans le tableau ci-joint, résultats qu'on peut considérer comme approchant beaucoup de la vérité ; car, pour le plus grand nombre des températures, les expériences ont été répétées deux, trois et quatre fois. Le diamètre du disque était de 27 millim., sa distance à l'orifice était de 20 millim.

TEMPÉRAT.		ORIFICE DE 3mm DE DIAMÈTRE.		ORIFICE DE 6mm DE DIAMÈTRE.		ORIFICE DE 9mm DE DIAMÈTRE.	
de l'air.	de l'eau.	Diamètre de la nappe fermée.	Pression à l'orifice.	Diamètre de la nappe fermée.	Pression à l'orifice.	Diamètre de la nappe fermée.	Pression à l'orifice.
0°	0°	10 à 11c	163c.4	19 à 20c	50c.9	30c	36c.4
0 .3	0 .5	8 à 9	135 .2	10	42 .8	18 à 19	20
1 .3	1 .3	7	131 .9	8	33 .6	10	15 .3
5	3 .1	13	172 .2	20	52 .4	33	39 .7
3 .5	3 .5	15	193	25	58 .3	42	50 .9
4 .5	4	15.5	200	30	60	45	52 .4
6 .2	4 .5	16	197 .7	30	57	46	58 .3
4 .9	4 .8	15	194 .8	30	55 .5	44	52 .4
7	5 .5	15	190 .5	30	56 .3	46	54 .1
7	7	15	190 .5	29	53 .1	44	45 .9
13 .9	11 .5	14	154 .6	29	51	43	38 .5

Les conséquences qu'on peut tirer de ces expériences sont exactement les mêmes que celles que nous avons énoncées tout à l'heure, c'est-à-dire que l'eau a un maximum de viscosité qui correspond à son maximum de densité, et un minimum de viscosité qui paraît être entre 1 et 2° de température. On voit de plus que la marche du phénomène ne paraît pas influencée par le diamètre des orifices.

Quant aux irrégularités qu'on peut remarquer, soit dans le diamètre des nappes, soit dans les pressions nécessaires pour les produire, elles proviennent de l'extrême difficulté qu'on éprouve à saisir exactement le point où la nappe se ferme entièrement, et où cependant elle a le plus grand diamètre qu'elle puisse acqué-

rir. La plus légère agitation imprimée à l'appareil ou à l'air ambiant suffit pour empêcher la nappe de se fermer sous la pression où elle pourrait le faire sans cela, et par conséquent on se trouve ainsi entraîné à lui attribuer un diamètre moindre que celui qui lui est véritablement propre, et à croire en même temps qu'elle se ferme à une pression moins considérable.

La température influe non seulement sur le diamètre des nappes fermées, et sur la pression à laquelle elles se produisent, mais elle en modifie encore la forme. Ainsi, à la température du maximum de viscosité, les nappes fermées ont l'aspect d'un ellipsoïde légèrement aplati de haut en bas, tandis qu'au-dessus et au-dessous de ce point elles ont pour génératrice une courbe analogue à une demi-lemniscate.

Les nappes unies ouvertes sont modifiées de la même manière sous l'influence de la température. Au minimum de viscosité de l'eau, elles sont très peu courbes, et les dentelures qu'on observe à leur contour sont très profondes. Au maximum de viscosité, au contraire, elles ont l'aspect d'une capsule hémisphérique, dont le bord libre ne présente que des dentelures extrêmement légères.

Quant aux nappes auréolées, les modifications qu'elles éprouvent portent particulièrement sur la forme et sur l'aspect des auréoles, qui sont bien plus régulières à la température du maximum de densité qu'à tout autre point de l'échelle thermométrique.

Le tableau ci-joint offre les résultats d'une série d'expériences faites avec cinq orifices différens, aux températures de 0°, 1°,3 et 4° centigrades. Le diamètre du

disque était toujours de 27 millim. et sa distance à l'orifice de 20 millim. Dans les trois cas, la température de l'air était très peu différente de celle de l'eau.

Diamètre des orifices.	Nature des nappes.	TEMPÉR. DE 0° C.		TEMPÉR. DE 1°.3 C.		TEMPÉR. DE 4° C.	
		Diamètre des nappes.	Pression à l'orifice.	Diamètre des nappes.	Pression à l'orifice.	Diamètre des nappes.	Pression à l'orifice.
3mm	Auréolée,	31°	488°,5	20°	488°.5	36°	488°.5
	Unie,	32	329 .2	22	307 .1	37	382 .2
	Fermée,	10 à 11	163 .4	7	138 .2	16	194 .8
6mm	Auréolée,	32	488 .5	27	488 .5	38	488 .5
	Unie,	55	113 .5	29	103 .5	48	118
	Fermée,	19 à 20	50 .9	8	21 .7	31	60
9mm	Auréolée,	40	488 .5	40	488 .5	43	488 .5
	Unie,	73	70	55	80 .6	72	95
	Fermée,	32	36 .4	10	15 .3	44	52 .4
12mm	Auréolée,	60	488 .5	50	488 .5	55	488 .5
	Unie,	80	62 .7	75	47 .8	80	86
	Fermée,	39	32 .9	15	13 .8	60	45 .5
15mm	Auréolée,	65	488 .5	55	488 .5	60	488 .5
	Unie,	95	47 .5	80	45 .9	90	71 .5
	Fermée,	50	23 .6	18	12 .3	74	40

A la température de zéro, les diamètres des nappes fermées, comme nous l'avons vu précédemment, sont à peu près proportionnels à ceux des orifices, et ces nappes se produisent à une pression à peu près moitié moindre de celle qui est nécessaire pour obtenir la nappe unie du plus grand diamètre. Il en est, en général, de même pour la température de 4°; mais pour celle de 1°,3, ces lois paraissent ne plus exister; toutefois il faut observer que la force qui unit alors les molécules est

tellement faible que les nappes se déchirent avec la plus grande facilité, et que les plus légères agitations suffisent pour en faire varier les dimensions.

L'intensité de la force avec laquelle les molécules s'attirent, à diverses températures, pouvant modifier d'une manière si prononcée la forme et les dimensions des nappes, il était facile de prévoir que la nature même des liquides exercerait une influence analogue, d'autant plus qu'elle modifie beaucoup la longueur de la partie continue des veines qui tombent librement : aussi l'expérience montre-t-elle que, pour une même température, des nappes faites avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther ont des diamètres très différens, et même que la plus légère quantité d'un acide, tel que les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique, suffit pour détruire presque entièrement la viscosité de l'eau, au point que lorsqu'on mêle une goutte de l'un de ces acides à plusieurs litres d'eau, ce liquide ne peut plus produire de nappes fermées. Au contraire, les alcalis mêlés à l'eau, en assez petite quantité, paraissent en augmenter un peu la viscosité.

Voici les résultats de quelques expériences de cette espèce faites à la température de 8° centigr., au moyen d'un tube de verre de 54 millim. de diamètre et de $1^m,4$ de hauteur, armé d'un orifice de 3 millim. de diamètre. Le disque, qui était en laiton, avait $13^{mm},5$ de diamètre et il était placé à 20 millim. de l'orifice. A l'instant où la nappe se fermait, on en prenait le diamètre et on notait la hauteur de la colonne dans le tube.

NATURE des LIQUIDES.	DIAMÈTRE des NAPPES FERMÉES.	PRESSION à L'ORIFICE.
Eau.	8 c.	67 c.
Alcool.	18	73
Éther sulfurique. . . .	13	27
Eau gommée.	11	105
Mercure.	6.7	16.2

Il est inutile de faire remarquer que ces expériences n'ont pas été faites dans des conditions convenables pour arriver à des mesures rigoureuses, et qu'on a eu seulement en vue, en les faisant, de constater en général que la nature du liquide, de même que sa température, exerce une influence très grande sur le diamètre des nappes ; ce qui permet de tirer, des expériences contenues dans ce paragraphe, cette conséquence générale que la force avec laquelle les molécules s'attirent, et peut-être aussi, que la propriété dont elles jouissent de pouvoir glisser les unes sur les autres plus ou moins facilement, sont les principales causes de la formation des nappes.

§ IX. *Analogies entre les phénomènes que présentent les nappes et ceux qu'on observe dans les veines qui tombent librement.*

Quoique les modifications produites dans l'état des veines, par la rencontre d'un disque circulaire, soient sans doute très grandes, néanmoins il est évident que les

irconstances les plus générales de cet état ne sont point changées, et que tout se passe à peu près comme si le liquide, au lieu de sortir d'un orifice circulaire et de s'épanouir sur un disque, sortait directement par un orifice annulaire, formé par les bases de deux tuyaux cylindriques, placés sur le même axe, et qui laisseraient entre elles un petit intervalle par lequel le liquide s'écoulerait.

L'expérience montre en effet que, avec un appareil tel que A B C, fig. 16, composé d'un vase A B, dont le fond est armé d'un tuyau cylindrique *t o o'*, placé au-dessus d'un autre tuyau de même diamètre *o o'* C, fermé en C, on peut produire des nappes tout-à-fait analogues à celles qu'on obtient au moyen d'un orifice circulaire et d'un disque; et que, la hauteur de l'orifice annulaire étant plus ou moins considérable, on peut faire à volonté, sous la même pression, tantôt la nappe fermée, tantôt la nappe unie ouverte, et tantôt la nappe auréolée. On obtient exactement les mêmes phénomènes en substituant au tube C *o o'* un disque de même diamètre ou d'un diamètre plus grand, dont le plan soit assez près de la base du tuyau T *o o'*, pour que la distance qui les sépare soit moindre que l'épaisseur de la nappe, qui se ferait si le disque était plus éloigné de l'orifice. Enfin le résultat serait encore le même s'il affluait du liquide par les deux tubes T *o o'*, C *o o'*, mais avec des vitesses égales, comme cela aurait lieu avec un appareil tel que celui qui est représenté fig. 17. Il suit donc de là, d'un côté, que la constitution des nappes produites à l'occasion du choc d'une veine contre un plan circulaire, doit avoir beaucoup d'analogie avec celle des veines qui tombent librement : et, d'un autre côté, qu'il doit y avoir aussi entre

elles des différences provenant de ce que, dans un cas, tous les filets liquides convergent vers un axe commun, tandis que, dans l'autre, ils sont lancés, dans le même plan, suivant des directions divergentes.

Parmi les analogies qui existent entre l'état des veines et celui des nappes, on peut noter, premièrement, que les auréoles sont dénuées de transparence, comme la partie discontinue des veines, et que, comme cette partie, elles rendent des sons soit par les chocs périodiques qu'elles exercent contre l'air pendant leurs oscillations, soit par ceux qu'elles produisent contre les corps solides qu'on leur présente. Deuxièmement, que les nombres des vibrations de l'auréole deviennent, comme ceux des pulsations à l'orifice, d'autant plus grands que la pression est plus considérable, et qu'ils paraissent de même proportionnels à la racine carrée des pressions.

Parmi les différences qu'on observe entre l'état des veines et celui des nappes, la plus saillante consiste en ce que le son de l'auréole ne paraît nullement influencé par le diamètre des orifices, au moins quant à son degré d'élévation, tandis que les nombres des vibrations de la partie discontinue des veines sont en raison inverse du diamètre des orifices, la pression restant constante. L'on peut observer en outre que le son de la partie discontinue des veines paraît rester le même, à quelque point de cette partie que se trouve placé le corps renforçant contre lequel elle exerce ses chocs successifs, tandis qu'au contraire le son de l'auréole s'élève graduellement d'une quinte lorsque le corps choqué, placé d'abord à son bord libre, s'avance ensuite graduellement jusqu'à son bord interne.

Il existe encore entre les auréoles et la partie trouble et discontinue des veines cette différence, que les auréoles disparaissent lorsque la pression devient plus faible qu'une certaine limite, tandis que la partie trouble des veines subsiste tant que dure l'écoulement. Mais cette différence dépend sans doute de ce que le nombre et la saillie des renflemens annulaires des veines diminuant de plus en plus, à mesure que la pression devient plus faible, et que le diamètre de l'orifice est plus petit, il arrive un moment, dans le cas de la nappe, où la réaction des molécules qui s'attirent en même temps qu'elles suivent des directions divergentes, parvient à détruire complètement les petites inégalités périodiques de vitesse qui dépendent des pulsations qui ont lieu à l'orifice, pulsations qui produisent les renflemens annulaires qui se propagent le long de la veine, et, par suite, son état vibratoire, soit qu'elle tombe librement, soit qu'elle frappe contre un corps résistant.

Ces différences, quelque marquées qu'elles soient, n'empêchent pas de reconnaître que les nappes auréolées ne sont rien autre chose que la partie continue des veines modifiée par son épanouissement sur le disque. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la partie continue de la veine étant parcourue continuellement par des renflemens annulaires, fig. 18, pl. III, qui deviennent de plus en plus saillans, à mesure qu'ils approchent plus de l'extrémité inférieure *c*, et qui sont insensibles dans toute l'étendue *a b*, il est naturel de penser que les rides annulaires, qui forment les auréoles, ne sont que ces mêmens renflemens altérés par la marche divergente des filets liquides. Cela paraît d'autant plus probable que

si l'on amène, au contact du réservoir, un diapason dont le nombre des vibrations soit le même que celui des pulsations à l'orifice, aussitôt le diamètre de la nappe auréolée diminue presque de moitié, et le son sourd qu'elle faisait entendre acquiert de la force et de l'intensité : phénomène analogue à celui du raccourcissement de la partie continue de la veine, lorsqu'elle est placée dans les mêmes circonstances.

Des décroissemens brusques et des relèvemens de la nappe lorsque la pression est peu considérable.

Dans la description générale du phénomène qui nous occupe, nous avons vu que, quand la pression allait toujours en diminuant, jusqu'à devenir nulle, la nappe, à diverses reprises, à partir d'une pression de 15 à 20 c., changeait brusquement de forme pendant un instant très court, en devenant concave à sa partie supérieure, puis reprenait ensuite son premier aspect; et que ces alternatives se reproduisaient jusqu'à ce que la nappe disparût entièrement. Pour voir ce phénomène dans toute sa beauté, il suffit de prendre un tube de 8 à 10 cent. de diamètre et d'environ 50 c. de hauteur, disposé de manière à recevoir divers orifices à l'une de ses extrémités. Le tube étant rempli d'eau, et assujéti, dans une direction verticale, environ à 2 cent. au-dessus d'un disque de 10 à 12 millim. de diamètre, il se forme, lorsque l'écoulement commence, une nappe soit ouverte, soit fermée, selon le diamètre de l'orifice, mais qui se ferme toujours pour une certaine prssion, lorsqu'elle était d'abord ouverte ; et, dans les deux cas, il arrive un moment où son diamètre

décroît tout-à-coup d'une petite quantité, après quoi il recommence à décroître graduellement pendant un certain temps, puis il survient un nouveau décroissement brusque, plus fort que le premier, auquel succède un nouveau décroissement graduel, et ces alternatives se répètent souvent dix ou douze fois de suite.

Le phénomène se borne à cela lorsque le diamètre de l'orifice est d'environ 3 millim., mais avec un orifice de 6 millim. il se produit d'abord trois ou quatre changemens brusques de dimension, et, quand la nappe n'a plus qu'environ 15 cent. de diamètre, il se forme momentanément, un peu au-dessus de son équateur, une arète vive (fig. 12, pl. 1re) qui disparaît tout-à-coup, et la nappe, qui diminue alors de volume, reprend sa première forme (fig. 13), qu'elle conserve pendant quelques instans; après quoi, elle passe brusquement à la forme de la figure 14 qu'elle ne garde qu'un instant très court, pour revenir bientôt, en diminuant encore de volume, à la forme de la figure 15 qu'elle conserve de nouveau pendant quelques instans. Ensuite elle revêt la forme de la figure 16, qu'elle garde souvent pendant plusieurs secondes, et alors son diamètre n'est plus que de 5 à 6 c.. Enfin il survient une nouvelle diminution brusque de volume, et la nappe reprend encore sa première forme (fig. 17), qu'elle conserve alors jusqu'à ce qu'elle disparaisse entièrement, ce qui n'arrive cependant qu'après plusieurs petits décroissemens par secousses.

Avec un orifice de 9 millim., les phénomènes se présentent encore sous un nouvel aspect, tout en conservant le même caractère général. Ainsi, après quelques décroissemens brusques, lorsque la nappe n'a plus qu'environ

7 à 8 cent. de diamètre, elle s'allonge tout-à-coup comme figure 18, puis, après avoir conservé cette forme pendant quelques instans, elle se change brusquement en celle que représente la figure 19, forme qu'elle conserve encore pendant un temps fort court, puis elle passe à la forme de la figure 20, qu'elle garde jusqu'à ce que, ses dimensions décroissant peu à peu, elle finisse par disparaître entièrement. Il arrive souvent que quand la nappe a revêtu la forme de la figure 19, elle s'allonge et se raccourcit périodiquement, environ d'un tiers de sa hauteur, huit à dix fois de suite avant de passer à la forme de la figure 20.

Le diamètre des vases exerce aussi une influence notable sur ce phénomène. On n'observe jamais de relèvement avec des vases de trois ou quatre décimètres de diamètre, si ce n'est lorsque la pression devient extrêmement faible : il se produit seulement, dans ce cas, des décroissemens par sauts brusques, accompagnés d'un changement de forme de la nappe, changement qui précède toujours le décroissement, et qui est souvent caractérisé par la forme anguleuse de la nappe un peu au-dessus de son équateur, comme dans la figure 12.

Le diamètre du disque, la substance dont il est composé, la forme arrondie ou anguleuse de son bord libre, sa distance à l'orifice sont encore des circonstances qui, toutes choses égales d'ailleurs, influent beaucoup sur la fréquence et sur l'énergie avec lesquelles ces décroissemens brusques se prononcent. Mais quelle que soit celle de ces conditions dans laquelle l'appareil se trouve placé, il y a toujours de l'irrégularité dans la production de ces ressauts, et il est fort rare que, dans plusieurs opéra-

tions successives, il y en ait exactement le même nombre, et qu'ils se produisent tous exactement à la même pression, même quand on prend les plus grandes précautions pour que le liquide soit parfaitement calme dans le réservoir, et lorsque le fond du réservoir est une feuille de métal dressée et doucie avec soin.

Pour un orifice de 6 millim. de diamètre, les décroissemens brusques commencent à paraître à la pression de 15 à 20 cent., et ils deviennent d'autant plus fréquens que la pression est plus faible. En général on observe qu'avant chaque relèvement ou décroissement brusque, la nappe diminue de hauteur insensiblement, que sa courbure supérieure se redresse et que son diamètre augmente un peu, en même temps que sa surface devient plus unie et plus calme. En un mot, il semble qu'elle se tende avant de décroître subitement

Ce phénomène si remarquable par sa régularité et parce qu'il montre une discontinuité là où l'on ne s'attend qu'à trouver une marche graduelle, ne paraît explicable par aucune des notions acquises jusqu'à ce jour. En effet, si l'on veut supposer qu'il dépende d'une adhérence de la masse liquide aux parois du vase, on est aussitôt arrêté par cette observation, que les décroissemens brusques ont lieu quel que soit le diamètre du vase. Si l'on veut l'attribuer à l'adhérence de la nappe à la surface du disque, ou plutôt à la présence d'un petit bourrelet liquide qui se formerait périodiquement au contour du disque, on concevrait bien alors les décroissemens brusques, mais on ne verrait aucune explication aux relèvemens de la nappe au-dessus du plan du disque. Enfin, si l'on veut expliquer cet effet par l'adhérence de la partie in-

férieure de la nappe à la tige du disque, l'expérience montre que les relèvemens ont lieu, même quand la tige du disque est supprimée, comme on peut le faire en prenant un orifice d'un diamètre plus grand que celui de la tige, et en y introduisant celle-ci, comme le représente la fig. 19, pl. III. On obtient, dans ce cas, exactement les mêmes phénomènes que quand la tige est en dehors, seulement tous les méridiens liquides convergeant en *a*, ils y forment un jet unique, qui est le plus souvent trouble, comme s'il sortait d'un ajutage cylindrique, et qui quelquefois, mais seulement quand l'axe du sphéroïde est exactement vertical, devient parfaitement limpide dans sa partie la plus élevée, l'inférieure se résolvant en gouttes qui constituent une partie trouble.

Aucune de ces explications ne pouvant rendre compte de toutes les particularités du phénomène, il restait à examiner s'il ne pourrait pas être attribué à des changemens instantanés dans le rapport qui existe entre les vitesses des couches externes et internes de la nappe, provenant d'une diminution brusque de la vitesse de l'écoulement. L'appareil représenté fig. 17, pl. III, offrait un moyen facile pour vérifier si cette supposition avait quelque fondement. A cet effet, la pression ayant été réduite à environ 15 c., et les orifices des deux tubes T T′ constituant, par leur rapprochement, un orifice annulaire d'un centimètre de diamètre et de 1.5 millim. de hauteur, il se produisait une nappe fermée d'environ 15 cent. dediamètre, dont les couches externe et interne étaient animées de la même vitesse initiale, lorsque le niveau était exactement le même dans les deux vases A B, C D. Mais il était très facile de détruire momen-

tanément cette égalité de vitesse, soit en ajoutant du liquide dans l'un des vases, soit en y plongeant brusquement un corps à large surface. Or, lorsque l'on élevait brusquement le niveau en *n n'*, lanappe prenait aussitôt la forme représentée par la ligne ponctuée *a b c*, et après l'avoir conservée pendant un instant très court, elle revenait à sa forme primitive. Il en était de même lorsqu'on plongeait dans le vase C D un corps d'un diamètre presque aussi grand que le sien, qu'on retirait subitement, après avoir laissé au liquide le temps de se mettre au même niveau dans les deux vases. Enfin il en était encore de même lorsqu'on imprimait au liquide de l'un des vases un mouvement oscillatoire de la nature de celui qui est représenté en *d e*, *d' e'*; à chaque oscillation, il se produisait un relèvement très marqué de la nappe.

Il paraît donc résulter de cette expérience que, quand la pression ne dépasse pas 15 à 20 c., non seulement l'écoulement n'a lieu qu'avec une vitesse périodiquement variable (comme nous avons établi précédemment que cela avait lieu pour toutes les pressions), mais de plus qu'à des intervalles de temps plus ou moins considérables, selon le diamètre des vases, la vitesse de l'écoulement décroît brusquement.

Quelque extraordinaire que paraisse ce résultat, il n'est cependant que la conséquence directe des faits, et il semble même que ces décroissemens de vitesse par sauts brusques ne soient pas bornés au cas où la pression est faible, car, comme nous l'avons fait observer ailleurs, le son des nappes auréolées, de même que celui de la partie trouble des veines décroissant par secousses, et non pas graduellement, à mesure que la pression diminue,

cette circonstance semble indiquer que, même quand la pression est forte, elle décroît aussi par des secousses qui arriveraient sans doute à des intervalles de temps déterminés, si aucune agitation étrangère ne troublait la marche du phénomène.

Résumé des faits contenus dans ce mémoire et conséquences qui en dérivent.

L'examen que nous venons de faire successivement des diverses causes qui peuvent influer sur les dimensions, sur la forme et sur l'état des nappes, conduit aux résultats suivans.

Premièrement. Le diamètre que la nappe atteint à l'instant où elle devient unie, est un maximum, de part et d'autre duquel elle décroît indéfiniment, soit que la pression devienne plus forte, soit qu'elle devienne plus faible. La nappe arrive à ce maximum pour des pressions d'autant plus faibles que le diamètre de l'orifice est plus grand; et son diamètre absolu est d'autant moindre que l'orifice est plus petit. En général, la pression à laquelle les nappes se ferment est la moitié de celle pour laquelle elles atteignent leur diamètre maximum; et leur diamètre absolu est alors proportionnel à celui de l'orifice, pourvu toutefois que ce dernier diamètre ne dépasse pas deux centimètres et qu'il ne soit pas plus petit que deux à trois millimètres.

Deuxièmement. A partir de un à deux centimètres, la diminution de distance du disque à l'orifice donne lieu à des phénomènes, en général analogues à ceux qui résulteraient d'un décroissement graduel de la pression

et du diamètre de l'orifice. Au contraire, l'éloignement du disque, à partir du même point, donne lieu à des phénomènes analogues à ceux d'une augmentation de pression combinée avec un décroissement du diamètre de l'orifice, et influencés par la présence des renflemens annulaires qui se propagent le long de la veine, et qui deviennent de plus en plus saillans, à mesure qu'ils approchent davantage de son extrémité inférieure.

Troisièmement. Quand la pression est considérable, l'action de la pesanteur ne modifie pas sensiblement la forme des nappes; mais, quand elle est faible, les changemens qui surviennent dans leur courbure, selon que le jet frappe le disque de haut en bas, ou de bas en haut, montrent avec évidence que la pesanteur est alors pour beaucoup dans la forme qu'elles affectent.

Quatrièmement. La pression restant constante, si l'on suppose que le diamètre du disque, d'abord égal à celui de la veine, croisse ensuite indéfiniment; le diamètre de la nappe, d'abord nul, croît jusqu'à une certaine limite, qui est d'autant plus éloignée que la pression est plus grande, ensuite il décroît de nouveau, et il arrive un point où la nappe libre disparaît entièrement, et où le jet, après s'être épanoui dans tous les sens, sous forme d'une couche mince et circulaire, se termine brusquement à une sorte de bourrelet ou de nappe beaucoup plus épaisse, où la vitesse de l'écoulement paraît tout-à-fait anéantie. Le diamètre intérieur de cette nappe épaisse, ou, en d'autres termes, le diamètre de la nappe centrale mince, est d'autant plus grand que la pression est plus grande.

Cinquièmement. Il se manifeste entre la surface des

corps solides et les nappes liquides une adhérence très forte, à laquelle la pression atmosphérique paraît étrangère, et d'où il résulte que la nature même de la substance des disques apporte de grandes modifications dans la forme des nappes, surtout quand la vitesse de l'écoulement est faible.

Sixièmement. La température du liquide exerce une influence très grande sur la formation des napes. Le diamètre de l'orifice et celui du disque restant constans; au maximum de densité de l'eau, le diamètre des nappes atteint aussi son maximum; il devient nul au terme de l'ébullition, et à la température de 1 à 2° centigrades, il est beaucoup plus petit qu'à zéro, et surtout qu'à 4°. La nature du liquide exerce une influence analogue, à ce point qu'avec tel liquide, la nappe fermée, par exemple, peut avoir un diamètre moitié moindre qu'avec tel autre, et que l'addition à l'eau, d'une très petite quantité d'acide, empêche complètement les nappes de se fermer.

Septièmement. Les phénomènes qui se produisent, à l'occasion du choc d'une veine contre un plan circulaire, reviennent au cas de l'écoulement libre, par un orifice annulaire pratiqué dans le pourtour d'un tuyau cylindrique et perpendiculairement à son axe.

A ces résultats, qui ont plus particulièrement rapport à la constitution des nappes, l'on peut ajouter encore, premièrement, que les veines liquides ne jouissent pas de la propriété de se réfléchir comme les corps solides, et que, au contraire, pour toutes les vitesses, et sous toutes les incidences, elles suivent les surfaces planes des corps contre lesquels elles sont lancées. Deuxième-

ment, que l'eau possède non seulement un maximum de viscosité correspondant à son maximum de densité, mais que, de plus, elle a un minimum de viscosité, placé à la température de 1 à 2° centigrades. Troisièmement, que l'état vibratoire particulier aux veines liquides n'est détruit à l'occasion du choc que lorsque la pression est en général très faible. Quatrièmement, que, outre les pulsations périodiques qui ont lieu à l'orifice, dans tous les cas d'écoulement, il paraît qu'il se produit encore, dans le liquide du réservoir, des changemens brusques d'état, qui arrivent à des époques déterminées, comme s'il s'établissait périodiquement des relations différentes entre les vitesses des filets liquides. Cinquièmement, enfin que l'absence de toute modification dans l'état des nappes, lorsque le disque parcourt la partie de la veine où l'on a prétendu qu'il existait une section contractée, montre à n'en pas douter qu'une semblable section n'existe réellement point dans les veines lancées par des orifices circulaires.

De l'ensemble de ces faits, l'on peut tirer cette conséquence générale que trois forces bien distinctes concourent plus spécialement à la formation des nappes. D'abord les molécules liquides sont lancées suivant des directions divergentes entre elles, et parallèles ou très peu inclinées au plan du disque, comme par une série de forces qui émaneraient de la partie inférieure de l'axe même de la veine. Ensuite elles sont soumises à l'action de la pesanteur qui aurait pour résultat de faire prendre à la nappe la forme d'un paraboloïde, si cette force ne se composait qu'avec celles qui émanent de l'axe, et si ces dernières étaient d'ailleurs toutes parallèles au plan

du disque. Enfin les molécules sont soumises à la force moléculaire dont le caractère est d'agir dans tous les sens, et dont l'action est, ici, très compliquée, attendu qu'elle s'exerce tandis que les molécules sont en mouvement, et que, la nappe ayant une épaisseur assez grande, cette force, combinée avec les deux premières, peut avoir pour résultat de contraindre les molécules à parcourir, non pas les méridiens de la nappe, mais des courbes d'une nature particulière, telles que celles qu'elles décriraient si, tandis qu'elles sont lancées en rayon, la nappe se partageait dans son épaisseur en une infinité de couches glissant transversalement les unes sur les autres.

Les différens caractères des nappes faites à des pressions plus ou moins fortes, paraissent dépendre en général du rapport de ces trois forces.

Ainsi, lorsque la pression est très grande, la force de projection qui émane de la partie inférieure du jet étant très grande aussi, elle l'emporte de beaucoup sur celle de la pesanteur, et sur la force moléculaire, il en résulte que, tout se passant pour ainsi dire sous sa seule influence, la nappe est presque plane, que son diamètre devient d'autant plus petit que la pression est plus grande, et qu'elle conserve la plupart des caractères qui appartiennent aux veines qui tombent librement. A ces pressions élevées, le rôle que joue la pesanteur est en effet comme insensible, car la nappe ne change ni de forme ni de dimensions, quelle que soit la direction du jet, qu'il frappe le disque de bas en haut, ou de haut en bas. La force moléculaire est aussi relativement assez faible pour que, si l'on plonge une pointe dans la nappe, près

du bord libre du disque, la présence de ce corps n'ait d'autre résultat que de faire disparaître le secteur dont il est le sommet : l'état du reste de la nappe ne paraissant aucunement changé, et la quantité de liquide qui devait former le secteur supprimé formant seulement sur chacun des bords libres de la nappe un bourrelet rectiligne.

Si l'on suppose maintenant que la force de projection soit diminuée, comme dans le cas des nappes unies ouvertes, l'influence de la pesanteur devenant relativement plus grande, ainsi que celle de l'attraction moléculaire, la nappe se courbe, et, dans la forme qu'elle affecte lorsqu'elle est produite sous diverses directions du jet, on reconnaît manifestement l'influence de la pesanteur. D'une autre part, son diamètre devient plus grand, les molécules ayant alors le temps de glisser les unes sur les autres, et de s'arranger régulièrement sans se désunir. Si alors on plonge une pointe dans la nappe, près du contour du disque, les deux bords libres du secteur enlevé ne suivent plus la direction des méridiens de la nappe, la force attractive étant alors relativement assez grande pour dévier les molécules de la direction suivant laquelle elles avaient d'abord été lancées, fig. 20, pl. III. L'influence prononcée de la force attractive, dans ce cas, peut être mise en évidence en plaçant au-dessous d'une nappe unie ouverte une large capsule contenant de l'alcool enflammé ; à l'instant où le courant d'air ascendant qui s'établit atteint la nappe, il la soulève, et tout-à-coup, de convexe qu'elle était, elle devient concave, fig. 21, sans pouvoir jamais devenir plane d'une manière permanente. Il faut donc que la force molécu-

laire permette à sa circonférence de s'agrandir momentanément, et qu'elle la ramène ensuite à sa première dimension.

Enfin, si la force de projection continue à s'affaiblir, l'action de la pesanteur, et surtout celle de la force moléculaire, devenant encore relativement plus grandes que dans le cas précédent, la nappe décroît de diamètre, son rayon de courbure diminue, et les molécules qui, pour arriver jusqu'à son équateur, avaient été écartées les unes des autres, commencent à se rapprocher à partir de ce point et à converger toutes vers la tige qui supporte le disque. Le rôle important que joue la force moléculaire dans ce cas est établi par l'influence si grande de la nature et de la température du liquide sur le diamètre des nappes fermées, et il peut l'être encore par cette circonstance que, si l'on détruit la continuité de la nappe, au moyen d'une pointe qui la traverse près du bord du disque, le diamètre de la portion restante de la nappe croît notablement, en même temps que les bords du segment enlevé affectent une courbure particulière, qui ne peut être suivie par les molécules que sous l'influence de forces plus ou moins obliques à celle de la pesanteur, et à la direction de l'impulsion qu'elles ont originairement reçue (fig. 22, pl. III).

Mais, si la formation des nappes et les modifications qu'elles éprouvent à diverses pressions doivent être plus particulièrement attribuées aux trois forces que nous venons d'indiquer, il n'est pas douteux non plus que, d'une part, l'adhérence du liquide à la surface du disque et à son contour ne soit pour beaucoup dans la forme définitive des nappes, surtout lorsque la pression est

faible; et, d'une autre part, que la destruction plus grande de la vitesse des filets internes de la veine, qui seuls frappent le disque normalement, ne produise une vitesse des couches internes de la nappe plus faible que celle des couches externes, circonstance qui vraisemblablement n'est pas étrangère à l'incurvation des nappes, et peut-être aussi à la faculté dont elles jouissent de pouvoir se fermer entièrement.

Recherches sur les Altérations qui ont lieu à la surface du sol ou dans l'intérieur du globe;

(Premier Mémoire.)

Par M. Becquerel.

Lorsqu'un géologue parcourt une contrée, il commence par se rendre compte de la configuration générale du terrain, des soulèvemens, des déchiremens et des érosions produites par les eaux; puis il examine l'origine aqueuse ou ignée des diverses formations, l'ordre de leur superposition, les rapports qui les lient, leur composition, ainsi que les minéraux et les fossiles qu'elles renferment; enfin il recherche quelles sont les causes qui ont pu déranger la stratification des couches et amener la désaggrégation de certaines roches. Il s'occupe des changemens partiels qui se sont opérés et peuvent s'opérer encore de nos jours; mais il néglige ordinairement les actions de contact qui jouent un certain rôle dans les décompositions. Cependant, cette dernière étude est

une de celles qui peuvent nous donner quelques notions sur les forces, dont la nature a fait usage jadis, pour produire un grand nombre de composés. C'est dans le but de me livrer à des recherches de ce genre, que j'ai entrepris une excursion géologique dans le Limousin et l'Auvergne, provinces où il existe un grand nombre de roches en décomposition. Mais je ne me suis pas borné à étudier ces décompositions; car j'ai recueilli encore des faits particuliers qui peuvent avoir avec elles des rapports plus ou moins directs.

L'Académie pourra juger, d'après les observations que je vais avoir l'honneur de lui présenter dans ce premier mémoire, si la marche que j'ai suivie peut être de quelque utilité pour la géologie.

En arrivant à Limoges, M. Alluau, savant minéralogiste, qui connaissait le but de mes recherches, voulut bien m'indiquer quelques localités où il pensait que je trouverais des sujets d'observation. Il me désigna d'abord le Château-d'Eau de l'Abattoir, construit depuis deux ans environ, et dans lequel se trouve un grand réservoir en plomb, dont la surface extérieure se recouvre continuellement d'efflorescences blanches. Je m'y rendis, et je reconnus que ces efflorescences formées de lamelles de carbonate de plomb, d'un blanc éclatant, sont plus abondantes dans les parties humides que dans celles exposées au courant d'air; car, dans la partie basse où l'air est le plus chargé de vapeurs aqueuses et où se trouve le fond de la cuve, les efflorescences forment des épaisseurs de plusieurs millimètres. L'air constamment humide est donc, ici, une des causes principales de la prompte altération des lames de plomb, qui finiront par être perforées,

si l'on ne parvient à l'arrêter. Voyons quelles sont les causes qui concourent avec l'air humide à cette action.

La cuve repose sur des supports en bois, qui s'altèrent en raison de l'humidité qui règne dans l'enceinte et en particulier dans le caveau. Or, on sait depuis long-temps que le bois se détruit peu à peu sous l'influence simultanée de l'eau et de l'air, et qu'il se produit de l'acide carbonique. Si la cuve eût été placée sur des massifs en maçonnerie, on aurait déjà évité une des causes de la formation de cet acide. Il est donc probable que l'altération rapide du plomb provient : 1° Du défaut de renouvellement d'air et de l'extrême humidité ; 2° de la décomposition du bois qui fournit une certaine quantité d'acide carbonique, laquelle n'étant pas emportée par les courans d'air, réagit immédiatement sur le plomb avec d'autant plus d'énergie que le métal est en contact avec le ligneux déjà décomposé, ce qui détermine la circulation du fluide électrique. Règle générale, quand des agens quelconques réagissent inégalement sur une lame de métal, il y a autant de piles qu'il y a de points inégalement attaqués ; ainsi, si sur la surface il y a des points qui n'éprouvent aucune action, d'autres une action très forte, d'autres des actions très faibles, d'autres qui sont en contact avec des métaux, du charbon ou d'autres corps organiques décomposés, ces points sont autant de centres d'actions galvaniques qui donnent une nouvelle énergie aux actions chimiques. C'est ce que l'on a souvent l'occasion de remarquer dans le fer exposé à l'air et en particulier sur les lames de plomb dont il est ici question. Aussi n'est-on pas étonné de voir que les efflorescences sont très abondantes à côté des endroits où le plomb

semble être préservé par le bois. Voyons les moyens que l'on pourrait employer pour éviter la formation du carbonate. En Suède, on a reconnu que plusieurs couches de couleur rouge de peroxide de fer appliquées sur le bois, suffisent pour le préserver, pendant plusieurs siècles, des actions combinées de l'eau et de l'air. M. Berzélius cite des maisons bâties depuis trois cents ans, qu'on habite encore, et qui ont été préservées par ce moyen. D'un autre côté, en aérant convenablement les lieux, on enlève les vapeurs d'eau et l'acide carbonique qui sont les principales causes de l'altération du plomb; voilà, je crois, ce qu'il y a de mieux à faire pour l'instant.

Les causes de destruction dont je viens de parler ne se manifestent pas ou du moins se manifestent peu sur les feuilles de plomb qui recouvrent nos bâtimens, parce que les causes ne sont plus les mêmes.

J'ai dit que le contact des corps étrangers suffit pour altérer assez promptement le plomb, quand il est resté exposé à l'humidité; je puis en donner une preuve irréfragable : Voici une médaille de plomb recouverte d'une feuille d'or battue, très mince, qui ayant été placée, pendant quelques années, dans une armoire humide, s'est recouverte d'une poussière blanche de carbonate de plomb, suffisamment épaisse, pour masquer entièrement la couleur de l'or. Ce carbonate a donc été transporté de l'intérieur de la médaille à l'extérieur, à travers les petits interstices de la feuille d'or, par l'action du courant électrique, résultant du contact des deux métaux et de l'altération du plomb par l'eau, de l'oxigène et de l'acide carbonique de l'air. Il est probable que l'eau n'a servi ici que de véhicule. Cet exemple

prouve qu'une feuille d'or battue, appliquée sur du plomb qui se trouve dans un endroit humide, loin de préserver ce métal, hâte au contraire son altération. Rien de semblable n'arrive sur le dôme des Invalides, attendu que l'or est appliqué directement sur une préparation adhérente au plomb qui préserve ce dernier de l'action du contact. Si la dorure disparaît peu à peu, la cause en est purement mécanique, comme je m'en suis assuré récemment. Je rapporterai encore un fait à l'appui des observations que je viens de présenter, c'est un morceau du cercueil en plomb de Theodorik, roi des Goths, qui est presqu'entièrement changé en carbonate de plomb. Ce morceau m'a été remis par M. Necker de Saussure, qui l'a détaché du cercueil même, à Ravennes, dans un endroit humide où il est resté pendant un grand nombre de siècles.

A Saint-Yrieix, j'ai eu l'occasion de faire des observations sur la formation du phosphate de fer bleu, qui m'ont mis à même de reproduire ce composé, tel qu'on le trouve dans la nature. On était occupé à enlever les terres, qui avaient servi à combler, il y a plusieurs siècles, un des fossés de la ville, et dans lesquelles se trouvaient entassés pêle-mêle des ossemens d'animaux, des débris de végétaux et des fragmens de gneiss. La plupart des débris de végétaux étaient entièrement recouverts de cristaux microscopiques blanchâtres de fer phosphaté, qui, au contact de l'air, ont pris une couleur bleu-indigo. Ce gisement n'offre rien de particulier; car on sait depuis long-temps que les phosphates de fer blancs et bleus, se forment naturellement dans les houillères et dans les dépôts de matières terreuses et organi-

ques, ainsi que dans les fentes et les cavités des débris de végétaux.

Sage a décrit un phosphate de fer, trouvé à Luxeuil, dans un ancien canal de construction romaine, au milieu d'une espèce de tourbe ligneuse d'ossemens altérés, presque friables, et pénétrée d'oxide de fer; les cristaux étaient assez gros pour qu'il ait pu en déterminer la forme. Toutes ces substances ayant réagi les unes sur les autres, depuis un grand nombre de siècles, il n'est pas étonnant que les cristaux aient acquis plus de volume que ceux de Saint-Yrieix, dont la formation est plus récente. On sait aussi que les phosphates de fer, que l'on forme par les précipités chimiques sont au nombre de deux: 1° Le protophosphate blanc qui bleuit à l'air, par suite de l'absorption de l'oxigène; d'où résulte une combinaison de protophosphate et de perphosphate, laquelle devient verdâtre en se desséchant; 2° le perphosphate qui est blanc et n'éprouve aucun changement à l'air. Jusqu'ici, on n'a donc pu produire le phosphate avec cette belle couleur bleue qui lui est propre dans la nature, et qui ne peut être attribuée qu'à l'arrangement cristallin des molécules, que l'art n'a pu obtenir.

Le bois sur lequel est déposé le fer phosphaté, est entièrement carbonisé; de plus, il a servi de point de départ pour la formation de ce composé, qui en recouvre toute la surface. Il faut donc qu'une cause quelconque ait attiré le fer et l'acide phosphorique. Cette observation m'a servi de guide pour reproduire le phosphate de fer bleu.

Pendant les diverses réactions qui lui ont donné naissance, il y a eu dégagement continuel des deux électri-

cités, qui, pour reformer du fluide neutre, ont suivi les corps les plus conducteurs, et particulièrement les matières carbonisées qui se trouvent dans cette catégorie. Dès lors, ces matières ont servi à constituer un grand nombre de petites piles et à attirer plusieurs des élémens qui se trouvaient dans le magma. D'un autre côté, quand on abandonne à l'action spontanée, une lame de fer plongée dans une dissolution de phosphate d'ammoniaque, le fer s'oxide, décompose le phosphate ammoniaque; l'alcali est mis à nu, et il se forme un perphosphate de fer blanc; mais, si, au lieu d'une plaque de fer, on soumet à l'expérience un couple voltaïque formé d'une lame de cuivre et d'une lame de fer, il se forme également du perphosphate, et en outre une petite quantité de phosphate bleu, mais seulement dans la partie la plus rapprochée des points de contact du fer et du cuivre. Ce phosphate est en très petits cristaux d'un beau bleu, dont la couleur est masquée par le perphosphate blanc, qui se dépose dessus. La formation de celui-ci est due aux actions combinées du phosphate d'ammoniaque, de l'eau et de l'air, sur le fer; tandis que celle de l'autre provient évidemment d'une action électrique, laquelle fait passer le fer à l'état de protoxide, puis à celui de protophosphate. Rien n'est plus simple maintenant que de donner un plus grand développement à la formation de ce phosphate et de l'obtenir dégagé du perphosphate, qui masque sa couleur. Prenons un tube recourbé en U, rempli, dans sa partie inférieure, avec de l'argile légèrement humectée; dans une des branches, versons une dissolution de phosphate de soude, et dans l'autre une dissolution de sulfate de cuivre. Puis, dans celle-ci, plongeons une lame de cui-

vre, et dans l'autre une lame de fer, et faisons-les communiquer ensemble par la partie supérieure. Le fer est le pôle positif d'une petite pile et le cuivre le pôle négatif; celui-ci décompose le sulfate, attire le cuivre, tandis que l'oxigène et l'acide sulfurique se transportent dans l'autre branche. L'oxigène oxide le fer, l'acide sulfurique en se combinant avec le protoxide, forme un protosulfate qui réagit sur le phosphate de soude. Il en résulte du sulfate de soude qui reste dissous, et du protophosphate de fer qui se dépose sur la lame de fer, sous la forme de petites tubercules cristallines, blanchâtres, lesquelles deviennent d'un beau bleu, par l'action prolongée de la pile ou bien dès l'instant qu'on l'expose au contact de l'air; elles possèdent en outre les propriétés du phosphate bleu naturel. Cette réaction n'a lieu qu'autant que l'action est lente, attendu que les molécules ne prennent un arrangement cristallin, que dans cette circonstance; car, si l'on veut accélérer l'action en mettant la lame de fer en communication avec le pôle positif d'une pile d'un certain nombre d'élémens, et la lame de cuivre avec le pôle négatif, on n'obtient alors que le phosphate de fer. On voit d'après cela qu'une condition indispensable à la formation du phosphate bleu, est une réaction lente.

L'exposé que je viens de présenter, indique comment la nature a dû agir pour produire le phosphate de Saint-Yrieix et des autres gisemens analogues; car, pour peu que les matières carbonisées aient été en contact avec le fer ou son protoxide, il en résulte des piles, comme les précédentes, et par suite des actions semblables. On peut rendre sensible par l'expérience, le mode d'action des

corps organiques dans cette circonstance. On prend une pyrite efflorescente entourée d'un tissu végétal, que l'on place dans une soucoupe qui contient une dissolution de soude; la réaction ne tarde pas à se manifester : il y a formation de sulfate de fer, de perphosphate blanc de fer, et dans les parties du fil qui adhèrent à la paroi de la soucoupe, là où la capillarité vient ajouter son action, il se forme de petits tubercules cristallins de phosphate bleu. Dans la même localité, j'ai fait une remarque qui n'est pas sans quelque importance pour la géologie et la minéralogie, attendu qu'elle vient à l'appui des idées que j'ai émises sur le mode de formation de quelques produits naturels, au moyen des forces électro-capillaires.

J'ai dit qu'il s'est trouvé, dans les déblais, un grand nombre de fragmens de gneiss en partie décomposés; je dois ajouter que cette décomposition a eu lieu dans le sens des couches. En examinant avec attention les surfaces mises à découvert, on voit que les lames de mica seulement sont recouvertes de phosphate de fer bleu lamellaire; de sorte que, si l'on n'eût pas été prévenu que ce composé se trouvait en abondance dans cette localité, on aurait cru avoir découvert une nouvelle variété de gneiss. En enlevant ces lames bleues et les traitant par l'acide sulfurique, toute la matière bleue s'est dissoute, et il n'est plus resté que des lamelles blanches, incolores, de mica. Il faut conclure de ce fait que le phosphate de fer a été formé par la réaction des dissolutions renfermant des phosphates sur le fer du mica qui a été enlevé à la manière des cémentations. L'action capillaire des fissures a produit ici les mêmes effets que ceux que j'ai fait connaître dans la ré-

duction des oxides de cobalt et nickel dans des tubes de verre à petit diamètre.

A peu de distance de l'endroit où était le fer phosphaté, j'ai trouvé au clos de Barre, épars sur la surface du sol, des morceaux volumineux de chaux carbonatée magnésifère (dolomie), que l'on a retirés il y a quelques années, et des gneiss entièrement décomposés qui recouvrent le kaolin; cette dolomie qui est très dure et lamelleuse, formait un amas au milieu de ce gneiss. Je cherchai immédiatement les morceaux qui étaient en contact avec la roche, pour tâcher de découvrir la nature des altérations qui ont eu lieu. Les portions de dolomie contiguës à la roche ont perdu entièrement leur texture lamelleuse; elle sont devenues grénues, friables et remplies de petites vacuosités, comme si l'eau les eût pénétrées de toutes parts; enfin elles ont un peu l'aspect de la variété à laquelle on a donné le nom de dolomie granulaire. Les essais qui ont été faits, ont indiqué un peu plus de carbonate de chaux dans la portion décomposée, que dans celle qui ne l'était pas; ce fait semble prouver que l'eau a agi au contact du gneiss puisque le carbonate de magnésie est un peu plus soluble que celui de chaux.

Cette observation pourra servir aux géologues qui recherchent les causes de l'état de désagrégation où tombent souvent les dolomies. J'ajouterai que l'altération de la dolomie a mis à découvert un grand nombre de cristaux de trémolite qui accompagnent presque toujours cette substance.

J'ai rapporté ces faits pour faire sentir l'importance de l'étude des changemens qui s'opèrent au contact des roches pour remonter aux causes qui ont réagi sur leurs

parties constituantes, afin de déterminer leur séparation et produire de nouvelles combinaisons.

Dans un autre mémoire, je m'attacherai particulièrement à la décomposition des roches.

Rapport fait à l'Académie des Sciences sur un Mémoire de M. Fournet, *qui a pour titre : Des divers Accidens et des Formations successives qui ont produit l'état actuel des filons des environs de Pont-Gibaud.*

PAR MM. CORDIER, ET BECQUEREL, RAPPORTEUR.

Lorsqu'un géologue voyageur explore une contrée, il s'occupe en premier lieu de déterminer la nature et l'origine aqueuse ou ignée des terrains qui la constituent, ainsi que leur âge relatif; il décrit ensuite les minéraux et les fossiles qu'ils renferment, puis les soulèvemens et les dislocations qui, à diverses époques, ont changé la configuration du sol; mais le temps et souvent les moyens lui manquent pour étudier les filons, et les altérations que les roches et les substances qu'elles renferment ont éprouvées et éprouvent encore de nos jours. Un semblable travail, qui est l'histoire géologique d'un pays, ne peut être entrepris que par un homme qui habite les localités et est chargé de la direction des mines. Le mémoire de M. Fournet, dont nous allons rendre compte à l'Académie, a été composé dans cette direction, et sous ce rapport ne peut être accueilli que favorablement par elle.

Les roches primitives des environs de Pont-Gibaud renferment une multitude de fissures ou filons, dont les unes servent de réceptacle aux fragmens des roches voisines et aux substances métalliques et terreuses venues de l'intérieur et de l'extérieur, et dont les autres ont donné issue à des matières volcaniques ou à des cours d'eau. Après avoir établi les relations de parallélisme, qui existent entre toutes ces fissures, ainsi que les rapports des filons métallifères entre eux ou avec le terrain primitif encaissant, M. Fournet fait voir qu'ils renferment tous à peu près les mêmes substances, savoir : de la galène, du cuivre pyriteux, de l'antimoine sulfuré, etc.

Le terrain, qui encaisse les filons, varie dans sa composition ; sur les plateaux, il est formé principalement de schiste micacé, tandis que dans les vallées profondes il renferme des roches qui sont plus magnésiennes ; tout le système en outre est traversé par des amas de granite.

M. Fournet a remarqué, comme en Cornouaille, des différences dans les minéraux qui remplissent les filons, suivant qu'ils traversent telle ou telle roche encaissante à Pont-Gibaud; le schiste micacé et le stéaschiste sont les roches métallifères par excellence. Toutes les variétés éprouvent une altération qui les fait passer à des teintes vertes ou jaunes plus ou moins prononcées. La décomposition des pyrites qu'elles renferment donne naissance à des efflorescences magnésiennes ou vitrioliques.

La protognie forme de gros amas saillans dans les vallées, [illegible] suite de la décomposition des roches schisteuses environnantes ; elle éprouve elle-même des altérations, par le passage du feld-spath à l'état de kaolin.

M. Fournet décrit, avec un soin particulier, la constitution des filons, qui ont été remplis de deux manières : par des fragmens anguleux des roches voisines, venus de la surface du globe, et par des sources qui ont surgi de l'intérieur. Il combat l'opinion des géologues qui s'appuient sur les cristaux trouvés dans nos fourneaux, pour n'admettre qu'un seul mode de remplissage, celui par sublimation. Pourquoi, ajoute M. Fournet, cette substance n'a-t-elle pas produit, dans les filons que nous décrivons, des réactions et des compositions analogues à celles que nous opérons dans nos laboratoires, particulièrement de nombreux silicates, que l'on y retrouve à peine? Il fait observer, à cet égard, que la silice qui est contemporaine avec toutes ces substances arrivées à diverses époques, se trouve toujours libre à côté des bases les plus énergiques, qui ont attiré à elles les acides, même l'acide carbonique, et qu'à une température élevée elle joue le rôle d'un acide puissant. Si la silice eût été déposée par sublimation, il n'y a pas de doute que la chaleur énorme, qui aurait été nécessaire pour la fondre et la sublimer, n'eût altéré les parois des filons et les fragmens des roches, formées de substances que l'on trouve plus ou moins vitrifiées dans les produits laviques. Il conclut et de l'isolement de la silice et de la non altération par le feu des parois des filons, que ceux-ci ont été remplis par voie aqueuse.

Les nombreuses observations qu'il a faites l'ont mis à même de distinguer deux systèmes de filons les uns d'origine ignée, tels que les porphyres, les trachytes, etc., dans lesquels la silice a été unie en combinaison par la chaleur, les autres d'origine aqueuse, où elle

a été déposée libre, comme cela se voit encore de nos jours dans certaines eaux minérales, avec cette différence, néanmoins, qu'elle n'est plus maintenant qu'à l'état de gelée.

Ces principes posés, il développe les deux modes de remplissage; celui qui provient de l'extérieur se compose de fragmens de roches anciennes, lesquels ont éprouvé quelque altération. Il cite particulièrement des schistes, dont le talc ou le mica sont changés en une substance grise, tachante et ardoisée; des schistes talqueux, dans lesquels la stéatite s'est isolée en veinicules ou nodules jaunes, très onctueux, et des granites, dont le feld-spath est converti en kaolin. Il a remarqué que les granites de même formation, qui se trouvent en amas et loin par conséquent du contact d'autres corps, n'ont éprouvé aucune altération. Aussi les mineurs, quand ils rencontrent cette roche altérée, sont-ils assurés de ne trouver que du minerai pauvre.

Il passe ensuite au mode de remplissage par l'intérieur: il l'attribue à des sources qui ont déposé de la silice, du sulfure de fer et des pyrites arsénicales, sur les fragmens des roches primitives. Ces dépôts, qui ont été enveloppés ensuite par tous les autres dépôts, constituent la première époque de remplissage.

Cette époque est caractérisée par une absence presque complète de cristallisation. Il semblerait, dit l'auteur, que les eaux minérales étaient tellement chargées de substances, que celles-ci se prenaient promptement en masse.

M. Fournet a observé quatre autres époques de remplissage; à la seconde, les fentes primitives ont éprouvé une nouvelle dilatation, il en est résulté plusieurs bran-

ches secondaires, auxquelles on donne ordinairement le nom de filon du mur ou du toit, et dont les caractères sont essentiellement différens de ceux du filon primitif. Ces branches secondaires ont été remplies par des produits secondaires et tertiaires; les fentes, comme précédemment, soit par des fragmens anciens provenant de la surface et des débris quartzeux du filon détachés par la violence de la secousse, soit par des dépôts de quartz et de sulfures des sources venues de l'intérieur. Les quartz se distinguent des précédens par une texture éminemment esquilleuse et par une tendance prononcée à la cristallisation, qui a produit vers les dernières périodes de l'époque des pointemens cristallins.

Les dépôts des sulfures ont eu lieu autour des nodules anciens et ont formé des zones alternatives de pyrites, de galène et des quartz hyalins à petits cristaux, etc.

A la troisième époque, une dilatation nouvelle du filon a eu lieu; il en est résulté les mêmes accidens qu'à la deuxième, c'est-à-dire des fractures, des ébranchemens de roches anciennes et formation de nouveaux minéraux. Cette dilatation paraît avoir eu pour résultat de détourner les sources qui produisaient la blende et la galène, et d'introduire dans le filon des dissolutions chargées de sulfate de baryte ou, au moins, des sels capables de le produire par leur réaction.

Il fait observer qu'il n'est pas rare de trouver dans le filon de Barbeco des morceaux, dont le centre est un fragment de roche ancienne, enveloppé de quartz esquilleux, de sulfure de plomb et de zinc de la précédente époque; le sulfate de baryte, dans son contact avec les roches anciennes, a pris ordinairement des teintes violacées

qui se perdent peu à peu en raison de son éloignement des roches anciennes. Ce fait confirme l'observation relative à la coloration des quartz esquileux, savoir que les eaux ont agi par voie de dissolution sur les roches préexistantes.

A la quatrième époque, l'énergie incrustante des sources paraît s'être affaiblie peu à peu, aussi les formes des substances des minéraux sont-elles de plus en plus régulières. Le filon a achevé de se constituer, les salbandes se sont formées. Il distingue, comme ci-dessus, les produits formés, en deux classes, ceux provenant des sources de l'intérieur, et ceux dus à des causes extérieures. Ces derniers sont également des argiles tenaces et onctueuses, fréquemment chargées de détritus du filon lui-même.

Quelquefois les salbandes paraissent être le résultat d'une altération profonde des roches anciennes. Suivant les observations de M. Fournet, cet effet peut s'expliquer par le séjour prolongé des eaux dans le filon, en raison de l'analogie que l'on remarque avec l'altération identique des mêmes roches à la surface de la terre. Il regarde encore cette observation comme contraire à l'opinion de ceux qui voudraient que les filons eussent été formés constamment par voie ignée. Pendant que ces altérations avaient lieu, il s'est formé des pyrites d'autres substances, et divers carbonates qui indiquent la première arrivée de l'acide carbonique. Enfin la cinquième époque correspond probablement à celle des grandes alluvions et des éruptions basaltiques. Les dépôts siliceux ont toujours continué à paraître, et n'ont pas cessé jusqu'à nos jours; mais avec cette différence

essentielle que nous ne pouvons expliquer, que la silice est maintenant dans un état gélatineux qui ne lui permet plus de cristalliser. Le fer et le manganèse y sont à l'état d'hydrate; le calcaire seul, en vertu de ses affinités énergiques, a pu conserver l'acide carbonique qui, du reste, se dégage, depuis cette époque, avec force soit des eaux, soit des fissures multipliées produites par les commotions qui ont accompagné la série des éruptions volcaniques. Les dépôts ferrugineux et calcaires tendent constamment à obstruer les travaux du mineur; en sorte qu'après l'épuisement du filon, si l'on laissait les galeries fermées et que la masse acquît de la compacité par les infiltrations successives, il est probable que des exploitations nouvelles seraient ouvertes sur des dépôts de minerai de fer hydraté silicifère; c'est ainsi qu'on trouve déjà des ocres très compactes, cimentant des fragmens de remblais ayant une surface mamelonée et dorée comme celle de certains minerais de fer.

Les dépôts de manganèse libre sont peu abondans; ceux de silice pure sont affectés à certaines localités, et les calcaires ne diffèrent pas en général de ceux qui constituent les stalactites ou les concrétions amorphes. Ces dernières sont quelquefois cristallisées assez irrégulièrement et en pointemens oblongs. Le plus fréquemment toutes ces substances sont mélangées confusément ensemble et constituent dans les galeries ou à la surface du sol des amas d'ocre effervescens, à base de silice gélatineuse. M. Fournet s'est rendu compte des altérations journalières, que les substances minérales éprouvent par l'action des agens atmosphériques. En général, ces altérations se manifestent par l'oxidation graduelle des

deux élémens des sulfures; il se forme des bases et des acides qui restent libres ou s'unissent par suite du contact, ou enfin s'emparent des autres corps voisins et forment ainsi des produits variés qu'il a décrits.

Le fer hydraté compacte et terreux provient évidemment de la décomposition des pyrites; car on trouve souvent dans son centre des portions de pyrites encore brillantes.

Le fer hydraté pulvérulent provient de la décomposition du carbonate de fer; le fer arseniaté vert pâle, des pyrites arsénicales. Le fer phosphaté en filamens très ténus est aussi une formation moderne.

Le fer sulfaté fibreux se forme journellement sur les Haldes des mines.

La galène se décompose également comme le sulfate de fer et se convertit en une substance pulvérulente noire et tachante; elle donne quelquefois naissance à du plomb carbonaté noir ou blanc vitreux ou terreux, qui reste mélangé avec la galène. On trouve fréquemment de ces formations dans les galeries de mine.

Quelquefois l'acide sulfurique reste combiné avec l'oxide de plomb et donne naissance à du sulfate en petits octaèdres.

La blende est aussi soumise à des altérations particulières; il se forme des sulfates et de l'oxisulfure de zinc dont la découverte est due à M. Fournet.

Le cuivre pyriteux, en se décomposant, donne naissance à du sulfate et à du carbonate de cuivre vert pulvérulent ou cristallisé ou bien à du protoxide de cuivre, en petites houppes soyeuses. L'auteur termine son mémoire en faisant remarquer que l'observation attentive

des phénomènes, que présentent les sources minérales, ne peut qu'éclaircir la théorie des filons, et réciproquement l'étude de ceux-ci compléter le système de nos connaissances sur les sources minérales.

L'Académie a pu voir, d'après le travail dont ses commissaires viennent de lui rendre un compte détaillé, que M. Fournet a donné une nouvelle extension aux recherches géologiques, en décrivant avec un soin particulier les changemens qui sont survenus non seulement dans la constitution des filons des environs de Pont-Gibaud; mais encore dans les débris de roche et les substances qu'ils renferment. Il est à désirer que tous les directeurs de mines, qui interrogent journellement les entrailles de la terre, se livrent à des études semblables qui ne sauraient être infructueuses, autant que l'on peut en juger par les découvertes récentes en électro-chimie et les observations dont il a été question dans ce rapport. En conséquence, vos commissaires vous proposent d'accorder votre approbation au travail de M. Fournet, en l'engageant, quand les circonstances le lui permettront, à l'étendre à d'autres localités, attendu qu'il ne peut en résulter que des documens précieux pour la philosophie naturelle.

Mémoire sur les Salines iodifères des Andes;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les sources salées sur lesquelles je me propose de fixer un moment l'attention des géologues et des chimistes, présentent un double intérêt. Sous le rapport géologique,

il est curieux de voir des salines pour ainsi dire indépendantes de la nature des terrains ; se montrant à la fois dans les roches les plus anciennes et dans les dépôts les plus modernes ; ayant probablement une origine qui date du soulèvement des Andes ; en un mot devant être considérées comme le résultat du lavage des roches cristallines qui constituent ces montagnes gigantesques. Sous le rapport de la salubrité, ces salines sont de la plus haute importance.

Dans les Cordilières, l'homme est exposé à une affreuse difformité, au goître. Je connais peu de villages, ayant plus de deux mille mètres d'élévation au-dessus du niveau de la mer, qui ne présentent des goîtreux et des crétins ; c'est seulement dans les pays où l'on fait usage du sel provenant des salines que je vais décrire, que cette maladie ne se montre pas.

C'est dans la province d'Antioquia, que j'eus pour la première fois l'occasion d'étudier ces singulières sources salées. J'étais alors occupé à recueillir des matériaux pour la description géognostique de la Nouvelle-Grenade.

Antioquia est un pays remarquable par la difficulté de ses communications. Des montagnes escarpées, couvertes de forêts étendues, en rendent l'accès difficile, et cela à tel point que les voyageurs sont obligés de se faire transporter sur le dos des hommes. L'on se rappelle encore plusieurs habitans de cette province, qui ne purent jamais sortir de leur pays, parce que, étant trop pesans, il leur fut impossible de rencontrer des individus assez vigoureux pour les transporter. Avec de semblables communications, on conçoit aisément que les trans-

ports doivent être très dispendieux, et que les marchandises d'une valeur première peu élevée, comme le sel par exemple, peuvent acquérir un prix excessif, pour peu qu'elles proviennent d'une localité éloignée. C'est sans doute pour cette raison que l'on s'occupe dans Antioquia plus qu'autre part de l'exploitation des eaux salées d'ailleurs assez pauvres; les produits qui en proviennent n'ayant pas à redouter la concurrence des sels de la mer, ou de celui des fameuses mines de Zipaquira.

Les salines en activité dans la province d'Antioquia sont fort nombreuses; les plus importantes sont celles de Guaca, près Médellin. La vallée de Médellin présente un terrain syénitique fort étendu; à Guaca la syénite est recouverte par une roche arénacée d'une origine très récente. C'est un grès à fragmens quartzeux assez gros dans les assises supérieures, et à grains fins dans les assises inférieures. Ce grès est en strates horizontales, il renferme des couches peu puissantes de lignite, passant quelquefois à la houille; mais quelquefois aussi ce lignite offre des troncs d'arbres à peine charbonnés. Toutes ces matières charbonneuses sont fortement imprégnées de pyrites. L'eau salée se retire, à Guaca, d'un puits percé dans un poudingue; à l'époque à laquelle je me trouvais à la saline, elle fournissait environ 130 pieds cubes d'eau en six heures. L'eau salée suinte à la fois des parois du puits et de sa partie inférieure. C'est cette circonstance qui a fait donner à tous ces puits salins, dans lesquels l'eau apparaît sous formes de larmes, le nom expressif de *ojos de sal* (yeux à sel). Le chlorure de sodium constitue la presque totalité des sels contenus

dans l'eau de Guaca; mais, dans l'eau-mère de la même saline, on trouve de plus du chlorure de potassium, du chlorure de calcium, de l'hydrochlorate de magnésie, une quantité très notable d'iode, et ainsi que des expériences récentes l'ont établi, des traces non équivoques de brôme. Une chose fort remarquable, c'est que, depuis plus d'un siècle, on avait reconnu que cette eau-mère était un spécifique puissant contre le goître.

Dans le village même de Guaca, et à une très courte distance du puits principal, on observe deux autres petits réservoirs, ceux de Mata-Sano, qui fournissent encore une grande quantité de sel iodifère; mais ici l'eau salée sort d'un porphyre à pate pétrosiliceuse enchâssant des cristaux de Feldspath et d'Amphibole.

Comme la saline de Mata-Sano se trouve placée plus bas que celle de Guaca, et que le porphyre sert de base au grès, on peut admettre à la rigueur, que l'eau salée qui se montre dans la roche porphyrique provient du terrain arénacé supérieur; c'est même la conclusion la plus naturelle qu'on puisse tirer de l'observation. Mais sur la route de Guaca à Médellin, on rencontre une petite saline, appelée *la salina*, qui existe dans un schiste amphybolique, très feuilleté et intercalé dans la syénite; comme cette petite saline est bien plus élevée que celle de Guaca; et que d'ailleurs il n'y a pas de terrain arénacé dans les environs, il faut reconnaître que l'eau salée qu'on y exploite ne provient pas du grès.

Dans les nombreuses courses géologiques que j'ai faites dans la province d'Antioquia, j'ai vu à chaque pas se confirmer la justesse de cette observation. La saline de Rio-Grande, sur le chemin de Médellin à Santa-Rosa-

de-Osos, est percée dans une belle syénite qui se trouve peut-être 1000 mètres plus haut que les dépôts de grès qui longent le cours de la rivière Cauca.

Le plateau sur lequel la ville de Rio-Negro est bâtie, est riche en faits de ce genre. Au sud du plateau, près du village du Guarzo, on exploite les salines iodifères du Retiro. L'esplanade de Rio-Negro est formée par un granite à mica noir, peu abondant en quartz, renfermant au contraire beaucoup de feld-spath laiteux. Cette roche est certainement une modification de la syénite, elle se lie d'ailleurs à cette dernière roche par des nuances insensibles; c'est une syénite dans laquelle l'amphibole se trouve remplacée par du mica noir hexagonal, j'ai observé souvent, et dans des localités très différentes, cette substitution du mica à l'amphibole. Les salines du Retiro se présentent dans le granite, elles sont élevées de plus de 2000 mètres au-dessus du niveau de la mer, et le grès ne se montre nulle part sur le plateau de Rio-Negro. En avançant vers le sud, on rencontre dans le voisinage du village de Sonson, une saline dans une syénite remarquable, en ce qu'elle contient à la fois du mica noir et de l'amphibole. Cette saline a plus de 2,500 mètres d'élévation; le sel qui en provient est peu en usage à cause de la grande quantité de sulfate de soude qu'il renferme.

Le sel de Sonson contient :

Chlorure de sodium	0,43
Sulfate de soude	0,53
Carbonate de soude......	0,01
Carbonate de chaux......	0,03
Iode..................	traces.

Le district de la Véga-de-Supia est pourvu d'abondantes salines. Celles de Muela, de Ippa, del Peñol, sortent d'un grès qui recouvre le fond du bassin de Supia, et ne s'élève que de quelques centaines de mètres au-dessus du torrent du même nom. Ce grès, qui rappelle celui de Guaca, est difficile à classer, vu qu'il ne renferme aucune coquille; à la saline del Peñol, cette roche abonde en fragmens de lydienne. La partie supérieure du grès est recouverte par une argile rouge extrêmement fusible, et dans laquelle on rencontre des veines toujours très minces de gypse hydraté. Dans le fond du bassin de Supia, le grès est en strates horizontales, mais sur les bords ses couches sont plus ou moins inclinées et plongent généralement vers le centre du bassin, de sorte qu'elles semblent avoir été relevées par les montagnes, qui s'élèvent en amphithéâtre circulaire autour du village.

La syénite porphyrique constitue le terrain principal de la Vega-de-Supia; cette syénite est riche en filons, et la roche elle-même est aurifère. On pourrait présumer que les grès récens qui reposent sur la syénite porphyrique sont dus à une désagrégation de cette roche; tout paraît d'abord autoriser une semblable supposition; mais on rencontre bientôt une difficulté qui rend cette explication inadmissible. Le porphyre est riche en or; les débris de ce porphyre, les alluvions anciennes comme celles qui se forment journellement aux dépens de cette roche sont également aurifères : le grès au contraire ne renferme pas la moindre trace de ce métal. Ainsi la vallée du Supia est couverte par une alluvion porphirique qui repose sur l'argile rouge supérieure au grès;

la partie inférieure de cette alluvion est très riche en or; c'est même le sable qui touche l'argile rouge qui est l'objet principal du lavage, le mineur sait qu'en arrivant à l'argile l'or disparaît. En effet, malgré de nombreuses recherches, jamais ce métal ne s'est rencontré dans la roche fragmentaire. Il est donc à peu près certain que la roche arénacée ne provient pas du porphyre, autrement il serait difficile de concevoir pourquoi cette roche ne renfermé par d'or disséminé.

La saline del Penol, fournit un sel de bonne qualité, il contient :

Chlorure de sodium	0,81
Sulfate de chaux.........	0,09
Chlorure de calcium.......	0,09
Hydrochlorate de magnésie .	0,01
Iode....................	traces.

Le sel de Muela contient :

Chlorure de sodium ...	0,65
Sulfate de soude	0,31
Carbonate de soude....	0,04
Id. de chaux ...	0,05
Iode................	traces.

A une courte distance du Peñol, on trouve la saline del Ciruelo; elle est placée à une petite élévation au-dessus du niveau du Cauca; les puits sont percés dans la syénite porphyrique.

Le sel del Ciruelo, contient :

Chlorure de sodium	0,59
Id. de calcium.......	0,14
Hydrochlorate de magnésie..	0,14
Sulfate de chaux..........	0,13
Iode......................	traces.

La saline de Mogan, près Rio-Sucio, sort d'une masse immense de porphyre nommé *el engurrumà*. Cette saline est actuellement exploitée comme carrière à chaux, l'eau salée ayant formé et formant même encore un dépôt calcaire très considérable.

Le sel de Mogan contient :

Chlorude de sodium...	0'59
Sulfate de soude......	0,37
Bicarbonate de soude...	0,01
Carbonate de chaux ...	0,02
Id. de magnésie.	0,01

Tout le terrain métallifère qui environne la Véga-de-Supia présente des sources salées. Je citerai seulement celles qui sont voisines des anciennes mines de Mapura, auprès d'Anserma-Viejo. Avant la conquête de l'Amérique, le cacique d'Anserma était devenu puissant et riche par l'exploitation des salines : Anserma signifie en langue indienne, le maître du sel.

Les Indiens de Quinchia ont dans leur village un puits salin percé dans le porphyre.

Le sel de Quinchia contient :

Chlorure de sodium......	0,83
Sulfate de soude	0,09
Carbonate de chaux	0,08
Id. de magnésie.	traces.
Iode................	traces.

La nation des Quinchias était antropophage; les premiers Espagnols, qui traversèrent ce pays, virent, sur la place du village actuel, une forteresse dont l'extérieur était revêtu d'ossemens humains. Un Indien que je trouvais occupé à fabriquer du sel, m'assurait qu'autrefois la saline de Quinchia était fort en vogue, et que le sel qui en provenait figurait toujours dans *les grandes occasions;* sans doute qu'il faut entendre ici, par grandes occasions, les repas dans lesquels les Quinchias mangeaient leurs ennemis.

La vallée de la Magdalena possède aussi quelques salines iodifères; l'une d'elles se trouve près du hameau de Guayaval, dans un mica schiste qui est une continuation de celui qui renferme les mines d'argent de Santa-Ana. La vallée du Cauca est riche en salines, celles de Galindo et celles de la Payla peuvent fournir beaucoup de sel; mais ces salines sont fort négligées depuis quelques années. La saline de Galindo sort du grès récent dont j'ai parlé plus haut. Celle de la Payla se trouve dans la syénite des montagnes qui dominent Buga.

La saline d'Asnenga, près Pitayo, lieu célèbre par l'abondance et la bonne qualité de ses quinquinas, est remarquable par la forte dose d'iode qu'elle renferme.

Le sel d'Asnenga, contient :

Chlorure de sodium	0,71
Carbonate de soude...........	0,18
Sulfate de soude.............	0,07
Carbonate de chaux et magnésie	0,03
Silice......................	0,01
Iode........................	fortes traces.
Brôme.......................	fortes traces.

Le village de Puracé est très élevé, et l'eau qui y est en usage vient des glaciers voisins; ces deux conditions suffisent pour produire le goître, et je fus d'abord fort surpris de ne pas observer cette maladie chez les blancs fixés dans ce village. Je dis les blancs parce qu'il est bien établi que les hommes cuivrés de race indienne ne sont nullement exposés au goître. Ma surprise cessa bientôt, lorsque je reconnus qu'on y faisait usage de sel iodifère, et ce fut la première fois que j'eus l'occasion d'observer une saline dans le trachyte.

En continuant à marcher vers le sud, on retrouve avec les schistes qui lui sont toujours intercalés, le terrain de syénite porphyrique de la vallée de Patia. Cette vallée est remplie de salines qui sont exploitées avec activité. On peut suivre ces salines iodifères jusque dans le groupe trachytique du volcan de Pasto; mais là elles sont négligées, parce que le sel qui en provient ne peut pas supporter la concurrence avec celui des salines de Mira.

La plaine de Mira sert de base à l'ancien volcan de Cotocache; le village qui s'est élevé sur ce terrain salé est à environ deux lieues à l'ouest de la ville de Ibarra. Le sol de la plaine de Mira se compose de sable blanc, probablement volcanique, et de débris ponceux et tra-

chytiques. C'est cette alluvion qui nivelle tout le terrain des environs de Quito, mais elle n'est salée que dans la proximité de la rivière de Mira. La plaine de Mira d'une étendue considérable est coupée de crevasses nombreuses qui atteignent souvent une profondeur de plus de 1000 mètres. Ce sont ces crevasses qui occasionèrent aux académiciens français de si grandes difficultés pour l'établissement et la mesure de leur base. Le terrain sableux qui avoisine le cotocache se couvre de sel marin, le sable est enlevé et lessivé ; ce sable n'est sensiblement salé que jusqu'à la profondeur de quelques pouces.

Après avoir été lessivées, les terres sont mises en tas. Au bout de quelque temps de sécheresse, la surface de ces tas se couvre de sel, on enlève alors cette surface qui est lessivée de nouveau. On croit généralement à Mira que le sel se forme spontanément par une action atmosphérique. On se fonde sur ce que la superficie seule du sol est salée, et que la terre déjà lessivée donne encore du sel après qu'elle a été exposée à l'air pendant un temps suffisant. Enfin, on prend en considération l'ancienneté des salines et la constance de leur produit. Ces idées ont trouvé des partisans nombreux, cependant elles me semblent inexactes, et les faits sur lesquels on se fonde pour admettre la formation du sel par l'action atmosphérique, me paraissent tout-à-fait insuffisans. Il est très vrai que la surface du sol est fortement salée, mais aussi, par des expériences très simples, on peut constater que le sol, même à 5 et 6 pouces de profondeur, contient une quantité sensible de chlorure de sodium ; ainsi il est certain, pour moi, que toute l'alluvion de Mira est imprégnée d'une faible quantité de sel,

et il est tout naturel qu'à cause de la propriété grimpante des substances salines, le sel marin vienne cristalliser et se concentrer pour ainsi dire à la superficie du sol, dans la partie la plus sèche du sable. Quant à la reproduction du sel dans les terres déjà lavées, elle prouve uniquement que ces terres ont été mal lessivées, c'est ce dont au reste on s'assure aisément en traitant par l'eau, le sable qui sort *des pipas;* on nomme ainsi d'énormes filtres faits en peaux de bœuf. J'ai insisté sur la nécessité de réfuter l'opinion adoptée sur la formation du sel marin, à Mira; parce que plus loin, déjà dans l'hémisphère austral, on explique de la même manière et en se fondant sur des faits aussi mal observés, la formation du nitrate de potasse qui se montre dans les plaines qui avoisinent Llactacunga. Comment s'est formé ce nitrate de potasse qui imprègne le sol de ces plaines? C'est ce qu'il est difficile d'expliquer; au reste, il n'est pas plus extraordinaire de voir un terrain de sable ponceux mêlé intimement à une petite quantité de nitrate de potasse, qu'il l'est de trouver un gîte puissant de nitrate de soude dans l'argile de Taracapa, ou bien encore de voir un produit aussi azoté que le sel ammoniac sortir en masses considérables de la bouche de certains volcans. Une particularité que présente le terrain salin de Mira, est le peu d'étendue qu'il occupe au milieu de la plaine immense du Cotocache, bien que le terrain environnant soit absolument de même nature.

J'ai reconnu que l'alluvion salée de Mira repose sur un trachyte, à pate pyroxénique enchâssant des cristaux de feld-spath vitreux. C'est ce qu'on voit clairement dans le lit profond du torrent d'Ambi. Une hypothèse assez plausible, sur l'origine du sel de Mira, consiste à

admettre l'existence de salines dans le trachyte qui supporte le terrain d'alluvion ; cette hypothèse a pour elle un fait qui lui donne un haut degré de probabilité ; c'est que le sel de Mira est iodifère ; en un mot, il est identique avec les sels qui nous ont occupé jusqu'à présent et que nous avons vu sortir des trachytes de Puracé et de Pasto.

C'est à l'usage continuel de ce sel, que les habitans de la province de los Pastos doivent d'être exempts du goître. En effet, cette province que M. de Humboldt nomme le Thibet de l'Amérique méridionale, présente des populations nombreuses situées à des hauteurs considérables. Pendant plusieurs jours, j'ai voyagé sur une route dont l'élévation absolue approche de 3000 mètres. Or, à cette énorme hauteur le goître est toujours endémique, et il faut pour le combattre que l'habitant des Cordilières fasse un usage constant de sel iodifère. Dans les environs de Quito, on commence à rencontrer des goîtreux, et c'est précisément là où le sel de Mira est remplacé par le sel de la Punta-de-Santa-Helena (1). Il ne manque pas dans le terrain trachytique de Quito de salines iodifères, mais le bas prix du sel de la mer du Sud fait que celui de ces salines est tout-à-fait négligé ; ce n'est que quand le goître fait des progrès trop rapides que les malades se mettent à l'usage du sel de la saline iodifère de Tomabela près Guaranda ; cette saline se trouve précisément

(1) Le sel de mer qui, sur les côtes, est évidemment iodifère, cesse de l'être lorsqu'il est transporté à de grandes distances dans l'intérieur. Les sels déliquescens s'éliminent pendant le transport. Dans la ville de Pamplona le sel de mer de Santa-Marta ne préserve du goître qu'autant qu'il a été expédié dans des vases de fer-blanc bien fermés.

à la base du Chimboraço. Une des questions les plus intéressantes que l'on puisse agiter dans les Cordilières, est celle de l'extirpation du goître; il faut avoir vu de près l'aspect hideux des personnes qui sont affligées de cette maladie, pour se former une idée de l'importance de cette question. Dans certaines localités, le goître prend un tel degré de développement que l'on peut craindre d'être taxé d'exagération en rapportant les dimensions de quelques-unes de ces tumeurs de la glande thyroïde. Nous avons vu M. Rivero et moi (à Llano-Anciso), un homme qui portait un goître d'une forme ovoïde, dont le grand axe avait 14 pouces, et le plus petit 8 pouces environ. Dans un Mémoire que j'ai adressé à l'Académie des Sciences en 1829, j'ai discuté les différentes opinions qui ont été émises sur l'origine du goître; j'ai cherché à prouver que l'opinion populaire accréditée dans toute la Nouvelle-Grenade, et qui attribue cette maladie aux propriétés nuisibles de certaines eaux, est fondée. En effet, il est bien établi qu'un individu vivant dans un lieu où le goître est endémique, peut se mettre à l'abri de cette difformité, en s'abstenant de faire usage de l'eau réputée mauvaise. Il y a plus encore, on a vu des personnes atteintes du goître, se guérir dans le pays même où elles avaient contracté cette maladie, en envoyant tous les jours chercher l'eau dont elles avaient besoin dans une rivière reconnue n'être pas malfaisante. Dans mon Mémoire, j'ai rendu probable que les propriétés pernicieuses de l'eau étaient dues à ce qu'elle n'était pas suffisamment aérée. Enfin, et c'était là le but principal de mon travail, j'ai proposé les moyens de faire disparaître le goître. Pour les lieux ayant peu d'élévation au-dessus du niveau de la mer, j'ai conseillé de substituer aux eaux de source, l'usage

d'eau plus aérée, comme l'eau de pluie, l'expérience ayant démontré dans la vallée du Socorro, l'efficacité de ce moyen. Dans les lieux très élevés, et où par conséquent l'eau ne peut pas se saturer complètement d'air, en raison de la diminution de la pression atmosphérique, j'ai proposé d'introduire l'usage du sel provenant des salines iodifères, ou d'introduire dans les sels ordinaires une certaine quantité d'eau mère de ces salines.

L'emploi de l'iode, comme médicament, a occasioné dans les pays très chauds, comme le Socorro et le Cauca, de très sérieux accidens; au contraire, l'usage du sel iodifère, employé comme assaisonnement, a toujours été suivi des plus heureux résultats. Depuis deux siècles les habitans d'Antioquia n'ont pas consommé d'autre sel, et certes s'il existe quelque part une population vigoureuse, des hommes parfaitement constitués, c'est certainement dans cette province. La quantité d'iode contenue dans les sels iodifères est si petite, qu'il m'a été impossible de la doser.

Mais j'ai cherché un moyen d'évaluation qui pût permettre de rendre un sel quelconque également riche en iode. J'ai trouvé, par exemple, qu'une dissolution faite à froid, de sel d'Antioquia, prenait avec l'amidon et l'acide sulfurique, une teinte bleue à peine sensible : cette teinte était si faible qu'on ne pouvait la distinguer qu'en comparant la dissolution avec une autre dissolution dans laquelle on n'avait pas introduit d'amidon. Je ne doute nullement qu'en répandant, dans les Cordillières, l'usage des sels faiblement iodifères, le goître ne disparaisse complètement; c'est ce qu'on attend de la sage administration qui régit aujourd'hui la Nouvelle-Grenade.

Nouvelle Analyse de la Coque du Levant;

PAR J. PELLETIER ET J. P. COUERBE.

Présenté à l'Académie des Sciences le 13 janvier 1834.

Lorsque les anciens chimistes avaient à opérer l'analyse d'un végétal, ils le mettaient en entier sous le pilon ou dans la cornue, les feuilles avec les tiges, les fleurs avec les fruits, sans distinction de parties. M. Vauquelin est le premier qui nous paraisse s'être rapproché d'une méthode plus rationelle et véritablement analytique.

Cette méthode consiste à faire précéder l'analyse chimique de l'analyse botanique en séparant d'abord mécaniquement les parties dont l'organisation et les fonctions sont évidemment distinctes pour les soumettre séparément aux investigations chimiques. Cette marche plus philosophique est la seule propre à jeter du jour sur les voies de la nature, à éclairer la physiologie végétale et à conduire à la découverte de nouveaux principes organiques, but auquel doit tendre le chimiste qui s'occupe d'analyses, non dans le seul intérêt de sa réputation, mais dans celui de la science, parce que la première chose est de connaître *ce qui est*, et que de la plus grande masse de faits ressortent toujours les théories les mieux établies.

Nous avons donc pensé qu'au moment où plusieurs chimistes s'occupaient avec tant de succès de la transformation des principes organiques en nouvelles matières, recherchaient la manière dont leurs élémens sont groupés, nous pourrions, en reprenant quelques analyses

déjà faites, émettre aussi quelques idées qui nous sont propres en même temps que nous enrichirions la science de quelques faits nouveaux.

Le fruit du *menispermum Cocculus*, la Coque du Levant, sera la matière de cette dissertation, et nous fournira un exemple de l'avantage de faire précéder l'analyse chimique d'une analyse mécanique, même grossière.

En effet, nous ferons remarquer que dans l'amande de la Coque du Levant nous ne trouverons qu'un seul principe cristallisable, tandis que dans ses enveloppes se trouvent trois substances nouvelles, dont l'une susceptible d'une cristallisation régulière est neutre, tandis qu'une seconde, aussi facilement cristallisable, est une véritable base organique (1).

Analyse de l'amande.

L'analyse de l'amande de la Coque du Levant, par laquelle nous commencerons, quoique moins compliquée que celle de l'enveloppe, est déjà très complexe. Pour l'exposer avec plus de clarté, nous présenterons de suite le tableau des produits qu'elle nous a fournis. Cette méthode d'exposition a l'avantage de faire mieux comprendre la marche de l'analyse.

---

(1) Nous craindrions de donner à ce Mémoire une trop grande étendue en présentant sous forme historique un extrait des travaux faits à diverses époques sur la coque du Levant. On pourra consulter les tables des *Annales de chimie et de physique* et du *Journal de pharmacie*. Nous nous bornerons à citer le Mémoire sur l'analyse de la coque du Levant, par M. Boullay, *Bulletin de pharmacie*, t. IV, et le Mémoire de M. Casaseca, *Journal de pharmacie*, t. XII, p. 99.

Composition de l'amande.

Picrotoxine,
Résine,
Gomme,
Matière grasse acide,
— cireuse,
Matière odorante,
Acide malique,
Matière analogue au mucus,
Amidon,
Ligneux.

Sels inorganiques.

Nitrate de potasse,
Chlorure de potassium,
Sulfate de potasse,
Carbonate de potasse } par calcination.
— de chaux }
Manganèse,
Fer.

D'après ce tableau, on doit déjà entrevoir la marche que nous avons dû suivre pour obtenir toutes les matières que nous venons d'énoncer. Toutefois, si l'on considère que toutes ces substances réagissent les unes sur les autres, s'entraînent dans leurs solutions et dans leurs cristallisations, forment des combinaisons douées d'une sorte de stabilité, on sentira la nécessité où nous nous trouvons d'entrer dans des détails qui d'abord pourront paraître minutieux, mais sans lesquels on ne pourrait arriver aux résultats que nous avons obtenus.

L'amande du fruit du *menispermum cocculus* a été

traitée 1° par l'éther sulfurique, 2° par l'alcool bouillant, 3° par l'eau froide, 4° par l'eau bouillante. On n'a substitué ces menstrues l'un à l'autre qu'après avoir épuisé leur action réciproque par une série de traitemens plus ou moins prolongés.

L'éther nous a donné la picrotoxine, la graisse et une matière colorante jaune extractiforme de nature gommeuse entraînée par les deux premières. A l'aide d'une certaine quantité d'eau bouillante, on a séparé la graisse en dissolvant la picrotoxine et la matière gommeuse. La picrotoxine a été séparée de la matière gommeuse par évaporation et cristallisation.

De ces trois substances, la graisse, la gomme et la picrotoxine, celle-ci offre seule quelqu'intérêt; aussi, avant de continuer l'analyse qui nous occupe, allons-nous procéder immédiatement à son examen.

De la picrotoxine.

Cette substance singulière dont la découverte est due à M. Boullay, a déjà donné lieu à quelques travaux de controverse. A l'époque où l'on signala les alcalis végétaux, M. Boullay, revenant sur ses premiers et intéressans travaux, considéra la picrotoxine comme une base salifiable organique; combattu par Casaseca, il persista dans sa manière de voir. Selon Berzelius, les faits que le chimiste espagnol apportait à l'appui de son opinion ne résolvaient pas la question. Dans un travail général sur la Coque du Levant, il entrait dans notre plan d'examiner la nature et les propriétés de la substance qui en constitue la partie active, et nous dirons franchement tout ce que nous avons observé.

Avant d'indiquer le résultat de nos recherches sur l'alcalinité de la picrotoxine, nous ferons observer que cette substance affecte de se présenter sous divers aspects, le plus ordinairement elle cristallise en aiguilles aciculaires; mais, dans quelques circonstances, elle se présente en filamens soyeux et flexibles, en plaques transparentes, en masses rayonnantes et mamelonnées, enfin en cristaux durs et grenus. La température, la concentration des liqueurs, la présence d'un corps étranger dans le dissolvant aqueux ou alcoolique causent uniquement ces variations qui ont pu quelquefois en imposer lorsque ces cristallisations ont eu lieu dans des liqueurs acides.

La picrotoxine demande, pour se dissoudre, 25 parties d'eau bouillante et 150 parties d'eau à la température de 14° +. Ce point qu'il nous était nécessaire de constater a été établi par plusieurs expériences.

Arrivons maintenant à la question principale, l'alcalinité de la picrotoxine. De nombreuses expériences ont été faites par nous pour la décider; toutes nous ont confirmés dans l'opinion que la picrotoxine n'était nullement une base organique, et, sans la considérer comme un véritable acide, parce que nous n'avons pu, en l'unissant aux bases salifiables organiques, obtenir de combinaisons stables et définies, nous pouvons assurer que ses propriétés sont plutôt négatives que positives; en un mot, qu'elle est plus disposée à faire fonction d'acide que fonction de base. Entrons dans quelques détails.

Dans 400 grammes d'eau très légèrement acidulée avec de l'acide hydrochlorique, mais rougissant encore le tournesol très fortement, on a ajouté successivement

plusieurs grammes de picrotoxine sans pouvoir non-seulement saturer l'acide, mais sans affaiblir sensiblement son action sur le tournesol. Ce fait constaté, on a mis un grand excès d'acide hydrochlorique et l'on a filtré la liqueur bouillante ; par le refroidissement, on a obtenu une belle cristallisation. Les cristaux jetés sur un filtre ont été lavés à l'eau froide jusqu'au point où les eaux de lavage ne rougissaient plus le tournesol et n'altéraient plus le nitrate d'argent ; les cristaux ont alors été repris par de l'eau bouillante, et la picrotoxine obtenue cristallisée ne retenait aucune trace d'acide hydrochlorique.

Des expériences analogues ont été faites avec plusieurs autres acides, les résultats ont tous été les mêmes ; avec l'acide acétique, on a également obtenu une cristallisation de picrotoxine qui, lavée à l'eau froide et mise en contact avec les acides minéraux, ne dégageait pas d'acide acétique, et qui, traitée par le bicarbonate de potasse, ne donnait aucune trace d'acétate potassique.

L'action de l'iode sur la picrotoxine tend aussi à faire considérer la picrotoxine comme étrangère à la classe des alcalis végétaux.

Lorsqu'on fait bouillir de la picrotoxine et de l'iode dans de l'eau distillée, la liqueur devient et reste acide, malgré la présence d'un grand excès de picrotoxine. Par plusieurs dissolutions et cristallisations, on parvient à obtenir la picrotoxine parfaitement pure et par conséquent dépouillée d'iode et d'acide hydriodique.

Les acides concentrés détruisent la picrotoxine, ainsi l'acide sulfurique à la température de 14° ne semble pas agir d'abord, mais à mesure que le contact se prolonge, la matière passe par gradation du jaune le plus

clair au rouge safrané; à la plus légère chaleur, la matière se détruit et se charbonne entièrement.

Les acides nitrique et hyponitrique transforment la picrotoxine en acide oxalique.

Les acides n'ont donc pas la propriété de se combiner avec la picrotoxine; nous ajouterons que pour la plupart ils ne facilitent même pas sa dissolution dans l'eau, nous ne connaissons que l'acide acétique qui fasse exception.

Il n'en est pas de même des alcalis, tous favorisent la dissolution de la picrotoxine dans l'eau; avec la potasse et la soude, on peut même en dissoudre des quantités considérables. En ajoutant un acide dans la solution alcaline, la picrotoxine s'en sépare sans altération. Il en est de même de l'excès de picrotoxine que peut prendre à chaud une liqueur alcaline et que l'on peut dépouiller de tout alcali par des lavages et cristallisations. Cependant lorsque l'on fait agir la potasse, la soude ou l'ammoniaque concentrée sur de la picrotoxine, surtout à l'aide d'une légère chaleur, il y a altération complète de la substance végétale et formation d'une matière jaune-orangée rendue soluble par l'alcali. Cette substance peut en être séparée par les acides sous forme d'une poudre brune. Nous ne nous arrêterons pas à cette matière, qui jouit de véritables propriétés acides, mais qui nous paraît rentrer dans un acide brun qu'on obtient également en traitant par la potasse un grand nombre de substances végétales, acide dont Winkler paraît avoir parlé le premier.

La chaux, la strontiane, la baryte et la magnésie s'unissent à la picrotoxine et s'opposent à l'obtention de ce corps en aiguilles prismatiques. C'est à la présence de la chaux

qui se retrouve dans la Coque du Levant qu'est due la cristallisation en plaques ou en petits grains que présente quelquefois et sous certaine influence la picrotoxine de première cristallisation. Cet effet est aussi produit par la chaux que contient le charbon animal dont on se sert quelquefois pour décolorer la picrotoxine; mais on aura toujours cette substance cristallisée en aiguille si l'on a soin d'ajouter dans la liqueur un acide qui, en s'emparant de la chaux, permet à la matière végétale de cristalliser régulièrement.

Des faits qui précèdent, on pouvait déjà conclure que la picrotoxine agissait à la manière des acides; toutefois, voulant fixer nos idées d'une manière plus précise sur l'état électro-chimique de la picrotoxine, nous avons tenté quelques expériences dont les résultats ne paraîtront pas sans intérêt et qui pourront avoir plusieurs applications en chimie organique.

Si, dans son union avec les alcalis, la picrotoxine joue le rôle d'acide, en soumettant une solution de cette matière dans de l'eau légèrement alcalisée par de la potasse au courant d'une pile galvanique, le *picrotoxate alcalin* doit se décomposer, et l'on doit avoir la picrotoxine au pôle positif et la potasse au pôle négatif. L'expérience nous a parfaitement réussi, car après une demi-heure d'action de la pile sur une solution alcaline de picrotoxine, cette substance s'est séparée de la potasse qui la rendait soluble et est venue apparaître au pôle positif sous forme d'une belle cristallisation aiguillée; la partie du tube qui correspondait au pôle négatif ne contenait plus que de la potasse en solution et dépouillée de toute amertume.

Des expériences analogues tentées sur des picrotoxates

sa solution précipite par l'ammoniaque et est troublée par la pile au pôle négatif.

La narcotine, le plus faible des alcaloïdes, éprouve une augmentation de solubilité par l'action de la picrotoxine qui paraît aussi entrer en combinaison avec elle. Le picrotoxate de narcotine précipite par l'ammoniaque, et en le décomposant par la pile se rend au pôle négatif.

Cette expérience est, de toutes, celle qui nous paraît la plus propre à faire considérer la picrotoxine comme un acide, puisque la narcotine, substance presqu'indifférente, se trouve encore électro-positive par rapport à elle.

D'après toutes ces considérations, nous pensons qu'on ne doit plus considérer la picrotoxine comme une base salifiable, qu'on devrait plutôt la ranger parmi les acides végétaux, en remarquant toutefois que son énergie comme acide est extrêmement faible, puisque ses combinaisons sont décomposables par l'acide carbonique; nous dirons plus bas ce que nous pensons de sa capacité de combinaison.

Nous avons dit plus haut que les expériences que nous allions relater pourraient avoir plusieurs applications en chimie organique; nous allons en présenter une assez importante, nous réservant de nous étendre plus tard sur cet objet.

L'opinion la plus généralement répandue est que les alcalis organiques existent tout formés dans les végétaux, mais unis à des acides; que, pour les obtenir, il faut s'emparer de l'acide par une base plus forte, un alcali minéral. De cette nécessité d'employer toujours un alcali pour obtenir les alcaloïdes, quelques personnes

ont conclu que les alcalis végétaux n'étaient point tout formés dans les matières végétales, mais qu'ils se constituaient sous l'influence des alcalis minéraux, comme, dans les corps gras, les acides oléique, margarique, la glycérine, etc. L'expérience suivante nous paraît de nature à démontrer la préexistence des alcalis végétaux.

Nous avons soumis à l'action de la pile une solution d'opium; au même instant, des flocons nombreux s'agglomérant en petites masses grenues, se sont rassemblés au pôle négatif; des flocons plus rares et plus légers se sont presque en même temps montrés au pôle positif. La matière rassemblée au pôle négatif a été dissoute dans l'alcool, et la liqueur évaporée spontanément a donné des cristaux brillans de morphine pure, reconnaissable par tous ses caractères.

La matière rassemblée au pôle positif était d'un blanc jaunâtre, réagissait sur le tournesol à la manière de l'acide, colorait en rouge les solutions de peroxide de fer, avait en un mot les caractères de l'acide méconique.

Comme dans cette expérience nous n'avons employé ni acide, ni alcali, que nous avions pris toutes nos précautions pour éviter le contact accidentel de ces substances, nous en pouvons conclure que la morphine préexiste dans l'opium, et qu'on peut l'obtenir sans employer aucune substance alcaline.

Il est un assez grand nombre de substances végétales dans lesquelles, en raison de la nature et de l'énergie de leur action sur l'économie animale, on suppose l'existence d'une base salifiable organique, sans toutefois que la chimie ait pu parvenir à l'obtenir; peut-être y parviendra-t-on par l'action de la pile. Nous nous occupons en

ce moment d'une série de recherches sur cet objet.

Revenant à la picrotoxine que cette digression nous a fait abandonner, nous terminerons son histoire en rapportant le résultat de nos recherches sur sa composition élémentaire et sa capacité de combinaison. Pour déterminer l'équivalent chimique, il fallait une combinaison constante de picrotoxine susceptible de pouvoir être analysée rigoureusement, les picrotoxates de potasse, de soude, d'ammoniaque étant très solubles et ne pouvant être obtenus cristallisés que très difficilement, ne pouvaient nous servir; les picrotoxates à bases organiques auraient mieux rempli notre objet, si les moyens d'analyse applicables à ces corps eussent pu permettre de séparer les alcaloïdes sans aucune perte; mais l'impossibilité d'arriver à cette rigoureuse exactitude nous a fait abandonner ce moyen, d'autant plus, que l'équivalent des alcalis organiques n'est pas d'une précision telle qu'il soit à l'abri de toute correction.

Le protoxide de plomb se combine à la picrotoxine à la manière des alcalis et forme un sel incristallisable très soluble; c'est pour cette raison sans doute que la picrotoxine ne précipite ni par l'acétate, ni par le sous-acétate de plomb.

Le picrotoxate de plomb est décomposable par tous les acides, même le carbonique; tous en précipitent la picrotoxine qui ne tarde pas à se prendre en masse cristalline. Nous avons obtenu ce sel en faisant bouillir ensemble de la picrotoxine et de l'oxide de plomb pur qu'on n'a pas craint de mettre en grand excès en raison de son insolubilité. Après avoir filtré les liqueurs, on

les a évaporées et entièrement desséchées sous la machine pneumatique.

Cette composition est assez difficile à obtenir constamment dans le même rapport, et nous avons été singulièrement surpris lorsqu'à l'analyse des sels, nous trouvâmes d'abord des différences énormes. Nous étions sur le point d'abandonner cet objet et de nous contenter de relater que la picrotoxine dissolvait le protoxide de plomb dans un nombre infini de proportions, probablement en raison de la picrotoxine non combinée. Toutefois nous ne pouvions quitter ce sujet sans tenter de nouvelles combinaisons de picrotoxine et de plomb, persuadés que ce devait être le seul moyen propre à arriver à limiter le nombre des atomes simples de la picrotoxine. Nous nous sommes donc assurés qu'il ne suffisait pas, pour avoir une combinaison constante, de faire bouillir ensemble un grand excès de litharge et de la picrotoxine, mais qu'il fallait triturer long-temps ces deux substances avec un peu d'eau, afin de réduire l'oxide à un état de division extrême et soumettre le mélange à une ébullition long-temps prolongée.

On a soumis à l'analyse deux sels obtenus de cette manière ; en voici le résultat :

I.		II.	
Oxide de plomb....	48	Oxide de plomb...	45
Picrotoxine.......	52	Picrotoxine.......	55

La première combinaison établit l'équivalent de la picrotoxine égal à 1510,7 ; nous verrons plus loin qu'il est sensiblement le même que celui qui dérive de l'analyse élémentaire de la picrotoxine. Or, comme d'après

cette analyse, la picrotoxine contient 5 atomes d'oxigène, il s'ensuit que, dans les picrotoxates, l'oxigène de la base est à celui de l'acide dans le rapport de 1 à 5, et que sa capacité de saturation est de 6,6.

Le procédé que nous avons suivi pour déterminer la composition élémentaire de l'acide picrotoxique est celui de M. Liebig, procédé applicable ici dans sa plus grande simplicité, puisque la picrotoxine n'est pas azotée. Nous nous sommes aussi assurés qu'elle ne contenait pas d'eau de cristallisation. Nous allons présenter la composition de la picrotoxine dépouillée de tout détail.

Carbone.........	60,91
Hydrogène.......	6,00
Oxigène.........	33,09

Chiffres qui correspondent à la formule et à la composition atomique suivante :

$$C^{12} = 917,256 = 60,96$$
$$H^{14} = 87,360 = 5,80$$
$$O^{5} = 500,000 = 33,24$$

L'action éminemment toxique n'est pas ordinaire aux matières de cet ordre ou de cette composition. En effet, on remarque que les substances vénéneuses retirées du règne organique (l'acide hydrocyanique excepté) offrent toutes une composition quaternaire et jouissent de propriétés basiques ; ici l'on voit que la picrotoxine, que l'on pourrait placer dans une classification fondée sur ses propriétés physiologiques à côté de la strychnine, de la brucine, etc., se trouve ainsi reportée, par sa composition, dans une classe éloignée.

Cette observation prouve que la cause qui coordonne entre elles les substances actives du règne organique, considérées dans leur action sur l'économie animale, est indépendante de la nature, du nombre et de la proportion de leurs élémens. C'est un mystère qu'il ne nous est pas encore donné de pénétrer et qui dépend très probablement de l'arrangement physique des molécules.

L'étude de la picrotoxine terminée, nous allons poursuivre l'analyse de l'amande de la Coque du Levant, en disant un mot de chaque produit, marche d'ailleurs adoptée dès le commencement de notre travail.

La matière grasse, acide, soluble dans l'éther, et qui est contenue en si grande abondance dans la Coque du Levant, a été signalée par M. Boullay et étudiée aussi par M. Casaseca. Nos expériences confirment les observations consignées dans le travail de ce dernier chimiste; du reste, nous nous y sommes peu arrêtés; cette matière n'offre d'intérêt qu'en la considérant dans ses rapports avec d'autres corps gras, série nombreuse de substances dont s'occupent en ce moment plusieurs de nos collègues.

La gomme déjà citée n'offre rien de remarquable; elle rentre dans les matières gommeuses déjà connues, et qui ne diffèrent entre elles que par quelques nuances dans leurs propriétés.

Passant à la deuxième série de traitemens que nous désignerons sous le nom de traitemens alcooliques, après avoir concentré les teintures et avoir obtenu à l'état solide les matières qu'elles renfermaient, nous avons été frappés de l'odeur caractéristique d'osmazôme qui s'en dégageait. L'extrait obtenu était amer et comme

gras au toucher. Il devait ces propriétés à des traces de picrotoxine et de matière grasse qui avaient échappé à l'action de l'éther et que nous avons enlevées en le traitant par ce menstrue. En reprenant ensuite l'extrait par de l'alcool, on a obtenu une matière composée de résine et d'une substance cireuse peu soluble dans l'éther.

Pour en terminer, en ce qui regarde l'analyse de l'amande du *menispermum cocculus*, nous n'avons plus à nous occuper maintenant que des produits obtenus par l'action de l'eau froide et par celle de l'eau bouillante. L'eau froide nous a donné une gomme semblable à celle que nous avons déjà signalée, du nitrate de potasse et du malate acide de chaux. L'eau bouillante contenait de l'amidon et une matière animalisée analogue au mucus. Le dernier résidu était formé de ligneux qui, incinéré, nous a fourni les sels dont nous avons porté les noms dans le tableau de cette analyse.

Analyse des enveloppes de l'amande.

Cette partie du fruit du *menispermum cocculus* est composée des enveloppes de la graine à la surface desquelles se retrouve la partie drupacée réduite à une simple pellicule; ces diverses parties sont tellement adhérentes qu'on ne peut les séparer les unes des autres par des moyens mécaniques.

Nous en avons donc fait une poudre grossière que nous avons soumise à plusieurs reprises à l'alcool dans le digesteur à soupape; les teintures filtrées bouillantes ont laissé déposer par le refroidissement une matière blanche qu'on a reconnue être de la cire. Cette matière

séparée, les teintures ont été distillées et ont donné un extrait peu abondant.

Ainsi épuisée par l'alcool, la coque ne donnait plus à l'eau qu'une petite quantité de matière extractiforme dont nous allons dire quelques mots pour reprendre l'examen de l'extrait alcoolique qui nous fournira des résultats d'un plus haut intérêt.

L'extrait aqueux était formé de la réunion d'une matière gommeuse, d'amidon et d'une certaine quantité de nitrate de potasse; on y trouvait aussi un peu de matière grasse et de matière résineuse.

Examen de l'extrait alcoolique.

Cet extrait, encore en dissolution dans l'alcool, donnait aux teintures une couleur brune; rapproché convenablement, il était onctueux au toucher et sa saveur était douce et amère; l'eau froide lui a enlevé une matière brune et très sensiblement acide. A l'action de l'eau froide nous avons fait succéder celle de l'eau bouillante légèrement acidulée. Par ce nouveau mode de traitement, nous avons encore obtenu une liqueur brunâtre qui précipitait abondamment par les alcalis; le précipité obtenu par l'ammoniaque a été recueilli avec soin : nous le désignerons sous le nom de précipité brun alcalin, et il sera l'objet d'un examen approfondi.

L'extrait alcoolique épuisé par l'eau pure et par l'eau acidulée, s'était réduit à un très petit volume; soupçonnant qu'il contenait une matière grasse, nous l'avons soumis à l'action de l'éther.

La teinture éthérée, mêlée à quelques grammes d'eau,

a été distillée pour en séparer l'éther ; le résidu consistait en un liquide que surnageait une certaine quantité de matière grasse. Le liquide aqueux avait une odeur et une saveur de myrrhe très prononcées ; il était légèrement laiteux. Évaporé au bain-marie, il a donné une matière brune acide d'apparence résineuse et colorée par place par un peu de chlorophille. Bientôt nous reparlerons de cette matière acide que nous allons retrouver plus abondante dans le reste de l'extrait alcoolique, et que nous désignerons par le nom d'acide brun. En effet, cet extrait, repris par l'alcool bouillant, s'est entièrement redissous ; par le refroidissement, il a abandonné un peu de cire ; évaporé de nouveau et traité par l'éther pour le dépouiller entièrement de matière grasse, de cire et de chlorophille, il était entièrement formé de cette matière acide d'apparence résineuse que nous venons de signaler.

De l'acide brun.

Cet acide est solide, insoluble dans l'éther, insoluble dans l'eau même bouillante ; il se dissout très bien dans les alcalis ; ces dissolutions sont très colorées ; en ajoutant dans la liqueur alcaline un acide minéral, l'acide brun se précipite.

Cet acide ne cristallise pas, et se présente sous forme de masse amorphe qui se ramollit dans l'eau bouillante. Comme ce corps se trouve constamment dans la Coque du Levant, qu'il n'est le résultat d'aucune altération, qu'il y est en assez grande quantité par rapport aux autres produits, qu'il s'obtient ave facilité e tse pré-

sente toujours avec des caractères identiques; nous avons pensé que son analyse élémentaire devait être faite. Nous allons donner la moyenne de trois expériences :

Carbone.......	64,14
Hydrogène	6,09
Oxigène	29,77

Cette composition diffère de celle de la picrotoxine par des nombres bien simples; en effet, lorsqu'on la calcule dans le système atomique, afin d'établir le rapport des élémens, on trouve pour formule :

$$C^{11} = 840,818 = 63,60$$
$$H^{13} = 81,120 = 6,13$$
$$O^{4} = 400,000 = 30,27$$

L'on voit, d'après ces nombres, que cet acide brun, qui diffère tant de la picrotoxine par ses propriétés, n'en diffère, dans sa composition, que par un atome de chaque élément en moins; cette circonstance singulière nous a engagé à appeler ce corps *acide hypo-picroxotique.*

Examen du précipité alcalin brun.

Ce précipité, obtenu, comme nous l'avons déjà dit en instillant de l'ammoniaque dans le liquide produit par l'action de l'eau acidulée sur l'extrait alcoolique, méritait toute notre attention. Sa couleur est due à une matière noire qu'on peut en séparer en grande partie en le traitant par de l'eau acidulée avec l'acide acétique. L'acide acétique étendu dissout le précipité, à l'excep-

tion de la matière noire et d'un peu de phosphate de chaux.

Par une seconde précipitation à l'aide de l'ammoniaque, nous avons obtenu la matière alcaline sous forme de masse résineuse d'un jaune grisâtre; laissée dans l'eau au milieu de laquelle elle s'était précipitée, cette matière n'a pas tardé à s'hydrater et à devenir pulvérulente; nous l'avons desséchée, redissoute dans l'alcool, et la solution a été abandonnée à l'évaporation spontanée. Cette évaporation a donné trois substances bien distinctes : une première qui avait une couleur jaune d'apparence résineuse et était alcaline; une seconde, cristallisée en belles aiguilles prismatiques; une troisième enfin, qui avait l'aspect d'un mucilage d'une couleur fauve. C'est dans cette dernière substance que se trouvaient implantés les cristaux de la première; la matière jaune, plus abondante, enveloppait toute la masse.

Ces produits nous paraissant nouveaux, nous nous sommes empressés de les séparer les uns des autres. A l'aide d'une petite pince, il est déjà possible d'enlever la plus grande partie des cristaux, et par ce moyen nous en avons retiré un grand nombre. Par quelques gouttes d'alcool froid que nous avons fait circuler doucement sur la masse, nous avons dissous la matière jaune. L'éther sulfurique, employé également à une basse température, a enlevé à la matière mucilagineuse les cristaux qu'elle contenait; la matière cristalline obtenue par l'évaporation de l'éther a été réunie aux premiers cristaux extraits par voie mécanique.

Il ne restait donc plus que la matière mucilagineuse,

et nous étions loin de penser qu'elle pût prendre une forme cristalline; mais l'ayant dissoute dans de l'alcool absolu et abandonnée dans une étuve chauffée à 45° c., nous avons été agréablement surpris de l'obtenir parfaitement cristallisée.

En résumant le procédé d'extraction de ces trois matières, on voit que lorsqu'on les a obtenues mélangées, il suffit d'employer d'abord de l'alcool froid pour séparer la résine jaune alcaline, puis de l'éther pour avoir la matière cristalline, laquelle aussi est alcaline, et ensuite de l'alcool absolu pour dissoudre et obtenir sous forme de cristaux la matière qui se présentait d'abord sous la forme d'un mucilage.

La première substance, que nous n'avons jamais pu décolorer ni faire cristalliser, ne sera désignée que par les expressions de *matière jaune alcaline*. Elle nous paraît être à la matière alcaline cristallisable ce que dans la noix vomique, le quinquina, l'opium, sont ces matières alcaloïdes que l'on rencontre dans les eaux mères d'où l'on a retiré la strychnine, la quinine, la morphine, matières résinoïdes que les acides dissolvent, que les alcalis précipitent, qu'on ne peut obtenir cristallisées, ni à l'état alcalin, ni à l'état neutre; matières qui diffèrent des alcalis propres à chaque végétal, mais dont elles ne sont peut-être que des altérations.

Il n'en est pas ainsi des deux autres substances; elles peuvent être obtenues parfaitement pures, cristallisées, et elles présentent des caractères tranchés. Nous nommerons *ménispermine* la matière alcaline; nous désignerons la seconde par le nom de *para-ménispermine*,

parce qu'elle nous a offert une composition pareille à celle de la première dont elle est un isomère.

De la ménispermine.

Cette substance dont le nom est dérivé de *menispermum cocculus*, est blanche, opaque; elle ressemble beaucoup par son aspect au cyanure de mercure; sa forme cristalline est un prisme à quatre pans terminé par une pyramide à quatre faces. Elle est entièrement sans saveur, et ne paraît point avoir d'action bien marquée sur l'économie animale; un de nous en a pris six grains sans en être affecté.

La ménispermine entre en fusion à 120° + 0; chauffée dans un tube à une température supérieure, elle se décompose en laissant un charbon abondant; si, au contraire, on la chauffe dans un vase très ouvert, comme dans un verre de montre, de manière à ce que l'air puisse facilement circuler autour d'elle, elle disparaît en laissant extrêmement peu de charbon. Comme cette volatilisation n'a lieu qu'à l'air parfaitement libre et que dès lors il nous a été impossible de recueillir les produits, nous ne pouvons dire si, en se volatilisant, elle éprouve une décomposition ou si simplement elle se sublime; nous croyons cependant qu'elle se décompose, car nous n'avons pu obtenir de principe solide en recevant la vapeur dans un entonnoir.

La ménispermine est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther sulfurique la dissolvent à froid et mieux encore à chaud; ils l'abandonnent sous forme cristalline par l'évaporation.

Les acides plus ou moins étendus d'eau la dissolvent en se saturant; les alcalis la précipitent de ses dissolutions sans altération; l'acide sulfurique concentré semble avoir, à froid, peu d'action sur la ménispermine, et ne la colore pas en rouge; à chaud, il la dissout sans se colorer sensiblement; en ajoutant de l'eau et de l'ammoniaque, on précipite la ménispermine.

L'acide nitrique concentré n'a également que peu d'action, à froid, sur la ménispermine; à chaud, il la convertit en une matière jaune résinoïde et en acide oxalique.

Nous avons parfaitement constaté la propriété que possède la ménispermine de former avec les acides des combinaisons salines; nous avons même obtenu un sulfate neutre cristallisé en aiguilles prismatiques; mais nous ne nous sommes point arrêtés à examiner les nombreuses combinaisons que nous aurions pu obtenir en unissant la ménispermine aux divers acides, parce que ce travail long et minutieux ne présentait pas assez d'intérêt scientifique pour devoir nous y arrêter.

Le sulfate ménispermique se fond à la température de 165° centigrades. Dans cet état, il ressemble à de la cire. Si on le chauffe au-dessus de la température qui le fait entrer en fusion, il rougit un peu et se décompose en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Cette production de gaz hydrogène sulfuré est commune à tous les sulfates organiques.

Analyse de ce sel.

100 de sulfate ménispermique cristallisé contiennent :

Sulfate ménispermique anhydre.....	85
Eau..........................	15

85 de sulfate anhydre décomposé par un sel barytique donnent :

20 de sulfate de baryte contenant 6,875 d'acide sulfurique.

Cette analyse donne enfin pour composition du sulfate ménispermique :

Ménispermine......	78,125
Acide sulfurique....	6,875
Eau.............	15,000

Ces nombres établissent l'équivalent de l'alcali organique égal à 5695, et pour composition atomique :

Aq^{10}	=	1124,80	=	15,36
$\overset{+}{Me}$	=	5695,00	=	77,79
$\dddot{S}$	=	501,16	=	6,84

Cette analyse démontre d'une manière claire que le sel que nous avons analysé était un sel basique, et en effet ses réactions sur le papier de tournesol bien sensibles nous l'avaient indiqué d'avance. Or, si nous comparons le poids atomique déduit de l'analyse ultime de la ménispermine à l'équivalent tiré de la combinaison avec l'acide sulfurique, l'on remarquera que cet équivalent est sensiblement quatre fois plus fort, d'où nous pouvons conclure que le sulfate dont il est question est un sulfate quadribasique. La formule ci-dessus deviendra donc, d'après ces données, $\overset{+}{Me}{}^4 \dddot{S} + Aq^{10}$.

L'analyse élémentaire de la ménispermine nous a démontré qu'elle suivait la loi qui régit les alcaloïdes, c'est-à-dire qu'elle contenait en azote l'équivalent de l'am-

moniaque. Nous ferons connaître sa composition exacte après avoir donné les propriétés caractéristiques de la paraménispermine.

De la paraménispermine.

La paraménispermine est solide à la température ordinaire de l'atmosphère ; elle se présente cristallisée en prismes à quatre pans, à base rhomboïdale ; les cristaux se groupent ordinairement en petites masses rayonnées imitant des étoiles. La cristallisation de cette substance est grimpante, les cristaux se forment au-dessus du liquide et sur la paroi du vase.

Elle se décompose difficilement par l'action de la chaleur en raison de sa volatilité. Si on la chauffe dans un tube, il est facile de la sublimer sans altération ; si on opère dans un verre de montre, au-dessus d'une lampe à esprit de vin, il se présente un phénomène assez curieux : à peine est-elle fondue, avant même que toute sa masse soit entrée en fusion, que déjà elle se volatilise en fumée blanche ; si on retire le verre de montre de dessus la flamme, on voit retomber cette fumée sous forme de neige ; on aperçoit même le globule de matière fondue s'envelopper d'une croûte cristalline et brillante, comme on voit un bouton d'antimoine chauffé au chalumeau, se recouvrir de cet oxide qu'on a nommé *fleurs argentines*.

Le point de fusion et celui de volatilisation de la paraménispermine étant peu différens l'un de l'autre, peuvent être fixés à 250° du thermomètre centigrade.

La paraménispermine n'est pas sensiblement dissoute

par l'eau ; l'éther n'en dissout que des traces ; son véritable dissolvant est l'alcool absolu ; elle y est plus soluble à chaud qu'à froid.

Les acides minéraux n'ont, à la température de 14°, que très peu d'action sur la paraménispermine ; à chaud, ils la décomposent en divers produits. Les acides étendus la dissolvent, mais sans se saturer ni perdre de leur force ; ils ne forment point avec elle de véritables combinaisons salines. C'est pour cette raison que nous ne la considérons point comme base alcaline, et c'est en quoi elle diffère de la ménispermine.

Composition de la ménispermine et de la paraménispermine.

La composition de ces deux substances devenait pour nous un point fort intéressant. Un alcali nouveau, une substance volatile, toutes deux parfaitement cristallisables, devaient nécessairement attirer toute notre attention ; nous avons même beaucoup regretté que ces substances existassent en si petite quantité dans la Coque du Levant, nous aurions aimé à nous étendre sur leurs propriétés ; toutefois nous pensons les avoir caractérisées de manière à ce qu'on ne puisse les confondre avec aucune autre substance.

Le procédé que nous avons suivi pour déterminer la composition élémentaire de ces deux substances est celui de M. Gay-Lussac ; il offre des avantages réels lorsqu'on ne peut opérer que sur de très petites quantités de matière. Nous avons fait quatre expériences pour chaque substance : deux dans l'intention de déterminer la quan-

tité d'azote, et deux pour évaluer le carbone et l'hydrogène. La moyenne de ces quatre expériences qui concordaient bien entre elles nous a donné les résultats suivans :

Carbone......	71,80
Azote........	9,57
Hydrogène....	8,01
Oxigène......	10,53

Ce qui nous donne la formule suivante pour la composition : $C^9\ Az^3\ H^{12}\ O^1$. Ou, en admettant 2 atomes d'azote dans l'alcaloïde pour conserver l'analogie entre cette substance et les autres alcalis végétaux :

$$(C^9\ Az^3\ H^{12}\ O) \times 2.$$

Cette composition atomique, rétablie en centièmes, reproduit rigoureusement les chiffres trouvés par l'expérience.

C^{18}	=	1375,884	=	72,31
Az^2	=	177,038	=	9,31
H^{24}	=	149,760	=	7,87
O^2	=	200,000	=	10,52

Voici donc deux substances ayant la même composition qui possèdent des propriétés physiques et chimiques différentes. L'une est alcaline, sature les acides, cristallise avec eux ; l'autre n'est point alcaline, ne sature point les acides et est volatile. L'isomérie de ces deux matières si différentes par leurs propriétés nous semble éclairer un point long-temps débattu. L'alcalinité dans

les substances organiques ne dépend pas de leur composition, de la présence de l'azote dans le rapport de deux atomes, car voici deux matières exactement semblables dans leur composition et dont l'une seulement joue véritablement le rôle de base salifiable; du reste, cette opinion a été émise et développée par un de nous dans un travail antérieur (*Annales de Chimie et de Physique*, T. LII, p. 385).

La préparation de la ménispermine, de la paraménispermine et de l'acide hypopicrotoxique sera probablement tentée par plus d'un chimiste; aussi allons-nous, avant de terminer cette dissertation, donner en quelques mots un procédé simple pour obtenir ces corps; nous le pouvons maintenant que nous connaissons les matières que renferme la Coque du Levant; mais, pour y parvenir, il fallait en passer par une analyse longue, nous dirons même difficile.

Lorsqu'on voudra obtenir les substances que nous venons de faire connaître, il ne sera pas nécessaire de séparer l'amande de son enveloppe, il suffira de concasser le fruit et de l'épuiser par de l'alcool à 36° et bouillant; on filtrera et l'on distillera pour obtenir l'alcool et avoir un extrait abondant que l'on traitera par l'eau bouillante afin de dissoudre la picrotoxine qui cristallisera par refroidissement en acidulant légèrement la liqueur.

Ce procédé est nouveau; tous les auteurs recommandent l'alcool pour faire cristalliser la picrotoxine, tandis qu'avec l'alcool on n'aura jamais la picrotoxine en longues et grosses aiguilles prismatiques.

Pour avoir la ménispermine et la paraménispermine,

il faut traiter la masse dépouillée de picrotoxine par de l'eau acidulée, et rechercher ces deux matières par les moyens que nous avons indiqués dans le courant de ce Mémoire.

Quant à l'acide hypopicrotoxique, on traitera la masse restante et lavée à l'eau bouillante, par l'éther sulfurique, tant que celui-ci aura de l'action sur elle; ce qui résistera sera précisément l'acide brun, que pour obtenir plus pur, il suffira de dissoudre dans de l'alcool ou dans une eau alcaline. Dans ce dernier cas, il faudra le précipiter par un acide.

En résumant cette seconde partie de notre travail, nous voyons que l'enveloppe de l'amande de la Coque du Levant est composée des matières suivantes :

Cire,
Matière grasse,
Chlorophylle,
Matière résineuse,
Gomme,
Amidon,
Acide hypopicrotoxique,
Matière jaune alcaline,
Ménispermine,
Paraménispermine,

Substances inorganiques.

Nitrate de potasse,
Chlorure de potassium,
Sulfate de potasse,
Carbonate de potasse,
— de chaux,

Manganèse,
Fer,
Cuivre.

Sur l'Acide valérianique et ses Combinaisons ;

PAR M. J. B. TROMMSDORF.

Il y a quelques années que M. Pentz découvrit par hasard un acide dans l'eau de valériane, rougissant le papier de tournesol, et qui même décomposait l'émulsion d'amande ; il le soumit à quelque essais qui le conduisirent à le regarder comme de l'acidc acétique. M. Grote ayant eu connaissance du travail de M. Pentz, s'occupa aussi de ce sujet, et le poussa un peu plus loin ; il obtint un acide concentré qu'il combina à des bases, et vit aussi que l'huile essentielle de valériane avait une réaction acide : cependant il ne décida point si c'était un acide particulier ou de l'acide acétique.

J'ai repris ce sujet après M. Grote, j'ai fait les mêmes observations que lui ; mais je suis parvenu, comme on va le voir, à me convaincre que cet acide était un acide nouveau.

Pour le préparer, on prend 50 à 100 livres de racines de *valeriana officinalis* coupées longitudinalement ; on les met dans un appareil distillatoire avec la quantité d'eau nécessaire et on distille comme on sait. On sépare l'huile essentielle du produit ; elle nage à la surface de l'eau, possède une réaction très acide et contient une

quantité notable d'acide valérianique, assez variable, il est vrai. Pour isoler l'acide de l'huile, on l'agite assez long-temps et fortement avec du carbonate de magnésie et de l'eau, puis on distille. Il passe dans cette opération une huile essentielle, tout-à-fait incolore, qui possède encore l'odeur de valériane, mais moins forte et moins désagréable. Cette huile ne conserve plus la moindre acidité, pas plus que l'eau qui a distillé avec elle. Il n'est pas besoin de rappeler que l'huile ainsi privée de cet acide, ne doit plus être employée en médecine avant qu'on n'ait fait des expériences pour s'assurer si elle conserve encore son efficacité; car il est très probable qu'elle a perdu en lui un agent très important.

Pour avoir l'acide valérianique, il suffit, après la distillation, d'ajouter au liquide qui reste une quantité d'acide sulfurique correspondante à la magnésie employée.

On peut aussi retirer l'acide valérianique de l'eau dont on a séparé l'huile. Cette eau est très acide et a une forte odeur de valériane. On y ajoute du carbonate simple de soude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction acide, puis on évapore. Cette opération est assez difficile; le liquide se colore, il faut le filtrer plusieurs fois; quand il est assez épaissi, on le décompose par l'acide sulfurique concentré, étendu de la moitié de son poids d'eau. L'acide se sépare sous forme oléagineuse; on distille alors à une douce chaleur. Le liquide qui passe d'abord est laiteux, il passe ensuite clair, et le produit se sépare en deux couches, l'une, formée par une huile essentielle qui nage à la surface, l'autre, qui est aqueuse; la cette dernière est de l'eau saturée d'acide valérianique; la première

Manganèse,
Fer,
Cuivre.

Sur l'Acide valérianique et ses Combinaisons;

PAR M. J. B. TROMMSDORF.

Il y a quelques années que M. Pentz découvrit par hasard un acide dans l'eau de valériane, rougissant le papier de tournesol, et qui même décomposait l'émulsion d'amande; il le soumit à quelque essais qui le conduisirent à le regarder comme de l'acide acétique. M. Grote ayant eu connaissance du travail de M. Pentz, s'occupa aussi de ce sujet, et le poussa un peu plus loin; il obtint un acide concentré qu'il combina à des bases, et vit aussi que l'huile essentielle de valériane avait une réaction acide : cependant il ne décida point si c'était un acide particulier ou de l'acide acétique.

J'ai repris ce sujet après M. Grote, j'ai fait les mêmes observations que lui; mais je suis parvenu, comme on va le voir, à me convaincre que cet acide était un acide nouveau.

Pour le préparer, on prend 50 à 100 livres de racines de *valeriana officinalis* coupées longitudinalement; on les met dans un appareil distillatoire avec la q[illegible] d'eau nécessaire et on distille comme on sait [illegible] l'huile essentielle du produit; elle nage [illegible] l'eau, possède une réaction trè[illegible]

paraît jamais entièrement et se développe de nouveau, lorsqu'on élimine l'acide valérianique de la combinaison, par un autre acide.

La saveur de cet acide est extrêmement forte, très acide et repoussante; la sensation particulière qu'il produit sur la langue y persiste long-temps. Si l'acide est très dilué, il laisse un arrière-goût douceâtre, comme le ferait une liqueur sucrée.

La densité de l'acide huileux à 26^d 6^v de pression et à la température de 10° c. est égale à 0,944.

Il reste liquide à un froid de — 21 degrés.

Chauffé dans une cuiller de platine, il s'est enflammé facilement et a brûlé avec une flamme intense et sans résidu. Il fait sur le papier des taches huileuses que la chaleur fait disparaître complètement.

Le point d'ébullition de l'acide oléagineux est à 132° sous la pression de 27″ 6‴, mais il commence à se vaporiser bien avant cette température. Celui qui contient beaucoup d'eau entre bien plus tôt en ébullition.

Il rougit le papier de tournesol aussi bien qu'un acide minéral, et, si on laisse le papier exposé à l'air chaud, il redevient bleu promptement. Une partie d'acide oléagineux privé d'eau autant que possible, exige 30 parties d'eau à 12° c. pour se dissoudre complètement.

L'alcool le dissout en toutes proportions. Une dissolution à parties égales d'acide et d'alcool, se trouble, lorsqu'on y ajoute de l'eau, mais la dissolution s'éclaircit si l'on y verse de l'eau en grand excès et en l'agitant.

L'acide ne se dissout pas dans l'huile de térébenthine; le mélange, après qu'on l'a agité, reste trouble et laiteux,

et en peu de temps l'acide se sépare de nouveau. Même chose a lieu avec l'huile d'olive.

Il se dissout rapidement et en grande quantité dans l'acide acétique concentré de 1,07 de densité.

A froid, l'acide sulfurique fumant le jaunit fortement; à chaud, il le charbonne en dégageant de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique fumant agit à peine sur lui, lors même qu'on les distille ensemble à plusieurs reprises.

Il dissout l'iode sans former de corps fulminant. L'eau sépare une partie de l'iode qui a été dissous.

Le camphre s'y dissout également, avec lenteur il est vrai, mais abondamment. La dissolution est épaisse, incolore et peut être distillée sans s'altérer. En l'agitant avec 30 parties d'eau, on en sépare le camphre.

Analyse de l'acide valérianique oléagineux.

Cette analyse a été faite par M. Ch. Ettling, répétiteur du laboratoire de M. Liebig, à qui j'avais communiqué un échantillon de l'acide et de son sel de baryte : le soin et l'exactitude bien connus que M. Ettling a apportés à ce travail, permettent de lui acorder un entière confiance; d'ailleurs, mes expériences sur les sels de l'acide valérianique confirment pleinement ses résultats. Je vais les rapporter.

L'acide oléagineux a été brûlé dans de petites ampoules de verre :

I. 0,327 gr. ont donné 0,298 d'eau et 0,688 d'acide carbonique.

II. 0,396 gr. ont donné 0,354 d'eau et 0,838 d'acide carbonique,

En centièmes on obtient :

	I.	II.
C.....	58,1769	58,5139
H.....	10,1258	9,9327
O.....	31,6972	31,5532
	100	100

Comme l'acide employé contenait probablement de l'eau qu'on sait ne pouvoir lui être enlevée par les moyens ordinaires sans le décomposer, on l'a combiné à plusieurs bases, pour avoir sa véritable composition.

Pour cela, on a préparé du valérianate de baryte, en chauffant simplement l'acide avec du carbonate de cette base bien pulvérisé : on a fait cristalliser lentement sur l'acide sulfurique et on a privé le sel de son eau de cristallisation en le chauffant dans un appareil porté à 130° et traversé par un courant d'air sec.

On a calciné une certaine quantité du sel dans un creuset de platine, jusqu'à ce que le charbon fût complètement brûlé. Le résidu s'est dissous entièrement dans l'acide hydrochlorique faible.

I. 1,653 ont donné 0,964 de carbonate de baryte.
II. 1,177 0,687

Ce qui donne :

I.	II.	
0,747	0,533	de baryte,
0,906	0,644	d'acide valérianique ;

Or pour 100 parties d'acide, une quantité moyenne

de baryte égale à 82,5806, laquelle représente 8,6301 d'oxigène. La composition atomique du valérianate est la suivante :

956,880 baryte,
1158,207 acide valérianique,

2115,087 = 1 at. valérianate de baryte.

Le sel d'argent préparé avec du nitrate d'argent et le valérianate de baryte a donné 1151,429 pour poids atomique de l'acide valérianique. Il se présente, lorsqu'il se sépare, sous formes de flocons caséeux qui, au bout de quelques jours, se changent en une masse cristalline. Il est aussi soluble dans l'eau et peut se séparer de ce dissolvant sous forme de petites paillettes brillantes, si l'on évapore doucement.

On a brûlé du sel de baryte et du sel d'argent avec de l'oxide de cuivre, en ayant bien soin d'éloigner l'humidité, on a obtenu :

	Avec le sel de baryte.		Avec le sel d'argent.
	I.	II.	
C....	64,8564	65,0901	63,6472
H....	9,6604	9,6083	9,6837
O....	25,4881	25,3015	26,6689

D'où résulte la composition théorique :

		En atomes.	En centièmes.
10 at.	C.....	764,37	64,9598
18	H....	112,31	9,5446
3	O....	300,00	25,4955
		1176,68	100

En comparant ces résultats avec ceux de l'analyse de l'acide oléagineux, on voit que l'un diffère de l'autre par une certaine quantité d'eau qui se trouve en plus dans le premier. En calculant les nombres de son analyse en atomes, et en formant sa composition en centièmes, on obtient :

			Calculé.	Trouvé.
10 at.	*C*....	764,370	59,2918	58,3454
20	*H*....	124,796	9,6803	10,0292
4	*O*....	400,000	31,0278	31,6252
		1289,166	100	100

Ces derniers nombres s'approchent trop de ceux que l'analyse a donnés, pour qu'on puisse douter si l'atome d'eau, que renferme l'acide valérianique, doit être considéré comme de l'eau dissoute par lui, ou comme constituant un hydrate de cet acide.

Là se terminent les expériences de M. Ettling ; je vais exposer la suite des miennes sur les combinaisons de l'acide valérianique avec les bases ; on peut les résumer comme il suit :

En général les *velérianates* présentent les propriétés suivantes : ils possèdent une odeur particulière et une saveur douce avec un arrière-goût piquant. Les uns sont stables à l'air, les autres s'y effleurissent ; d'autres tombent en déliquescence à l'air humide. Plusieurs peuvent être obtenus en cristaux bien déterminés, d'autres, au contraire ne donnent que des croûtes salines amorphes, ou des masses salines. La plupart sont comme un peu gras au toucher. Les uns sont solubles dans l'eau, les autres

s'y dissolvent difficilement : la plupart sont solubles dans l'alcool. L'action du feu les décompose ; au commencement de l'opération, il se dégage souvent de l'acide valérianique inaltéré. Si l'on décompose une dissolution concentrée d'un valérianate, par l'un des acides sulfurique, nitrique, arsénique, phosphorique, muriatique, tartrique, malique, succinique ou acétique ; l'acide valérianique oléagineux se sépare instantanément. L'acide benzoïque n'a point d'action sur les valérianates, c'est plutôt l'acide valérianique qui décompose les benzoates. Il décompose aussi tous les carbonates.

Je n'ai point pu préparer de valérianates acides ; tous ceux que j'ai examinés étaient neutres.

Note sur un Procédé très économique pour la préparation du Protoxide de cuivre ;

Par M. J. Malaguti.

Jusqu'à présent les arts n'ont que des procédés ou peu économiques ou assez difficiles pour préparer le protoxide de cuivre.

En effet, si l'on avait à préparer du protoxide de cuivre ou par ce métal chauffé au rouge et plongé dans l'eau, ou par la décomposition de l'acétate de cuivre au moyen du sucre, on n'obtiendrait qu'un protoxide mêlé à du cuivre métallique. Si l'on préférait pour avoir ce

protoxide ou calciner au rouge blanc le deutoxide, ou bien le deutoxide et le cuivre métallique à la fois, il faudrait toujours commencer par préparer le deutoxide, et ensuite, la calcination devant être soutenue pendant assez long-temps, le produit par ces deux procédés serait incommode et coûteux.

Si enfin on voulait le préparer par la décomposition du protochlorure de cuivre ou moyen d'un alcali par la voie sèche, de la manière qu'a indiquée M. Liebig, ou bien par voie humide, ainsi qu'il est décrit dans presque tous les Traités de Chimie, daus le premier cas la perte est si remarquable, qu'on n'en obtient que très peu, et dans le second cas, pour l'avoir pur, outre qu'il faut le laver à l'eau bouillante, on est obligé de le dessécher ou dans le vide ou dans une atmosphère d'azote, circonstance qui fait que ce procédé n'est pas à la portée de tout le monde.

Je pense que le procédé suivant, tout en donnant un très beau produit, ne présente aucune difficulté, et que son prix est extrêmement modéré.

On fait fondre ensemble, à une douce chaleur, 100 parties de sulfate de cuivre et 57 parties de carbonate de soude cristallisé, et on chauffe jusqu'à ce que la masse se soit solidifiée : on la pulvérise et on y mêle exactement 25 parties de limaille de cuivre, on l'entasse dans des creusets qu'on chauffe jusqu'au rouge blanc en soutenant cette température pendant 20 minutes. On pulvérise la matière refroidie et on la lave : le résidu sera le protoxide de cuivre d'un beau rouge, et d'autant plus beau qu'il sera plus divisé et lavé, et les premières eaux de

lavage contiendront du sulfate de soude qu'on peut faire cristalliser. Les mêmes creusets peuvent servir plusieurs fois.

Si l'on calcine convenablement du sulfate de cuivre jusqu'à ce que tout dégagement gazeux soit fini, et si ensuite on le calcine de nouveau avec un peu de carbonate de soude pour détruire une petite quantité de sous-sulfate de cuivre insoluble qui s'est formé pendant la première calcination, on obtient, après avoir lavé, du deutoxide de cuivre. Il paraîtrait donc plus rationnel de calciner ensemble le sulfate de cuivre et le carbonate de soude déshydratés d'avance, et la limaille de cuivre, plutôt que de changer seulement la moitié du sulfate en sous-carbonate, comme il arrive avec le procédé que je propose ; ou bien, pourquoi ne décomposerait-on pas la totalité du sulfate au lieu d'en décomposer seulement la moitié?

Je me suis fait ces questions moi-même, et j'ai tâché de les résoudre par l'expérience ; mais j'ai toujours remarqué que, soit en doublant la proportion du carbonate de soude pour convertir tout le sulfate en sous-carbonate, soit en employant le sulfate de cuivre et le carbonate de soude à l'état sec, le produit n'a jamais été ni si beau ni si pur que celui obtenu par le procédé ci-dessus exposé. Peut-être la présence d'une grande quantité de sulfate de soude en diminuant le contact entre le cuivre métallique et le deutoxide, rend-elle plus difficile la formation du protoxide : peut-être la réduction du sel cuivrique à l'état de deutoxide rendue plus facile par la conversion préalable de la moitié du sulfate en sous-

carbonate est-elle une circonstance qui favorise mieux la formation du protoxide.

D'après les proportions employées, on devrait obtenir 56 parties de protoxide pour 100 de sulfate employé; mais la perte occasionée par la pulvérisation et le lavage réduisent le produit à 50 parties environ : pour la même raison, au lieu d'obtenir 64 parties de sulfate de soude cristallisé, on n'en obtient que 58 à peu près.

En calculant le prix du protoxide de cuivre préparé de cette manière, d'après les chiffres que je viens de donner, qui ne sont que la moindre expression du résultat, et d'après le maximum du prix courant aujourd'hui à Paris des matières employées, il est facile de voir qu'il ne dépassera pas 50 sous par livre.

Sur deux Acides organiques qu'on trouve dans les eaux minérales;

PAR J. J. BERZÉLIUS.

J'ai trouvé dans l'eau de Porla deux principes organiques électro-négatifs, à l'un desquels j'ai donné le nom d'acide *crénique* (de κρηνη, source), et à l'autre celui d'acide *apocrénique*, parce qu'il est formé du précédent à la manière des dépôts d'extraits. Ils constituent très vraisemblablement cet ingrédient commun à toutes les eaux minérales, que l'on a désigné jusqu'à présent par le nom

de principe extractif. L'eau de Porla, quoique provenant d'une source très abondante, en est cependant si chargée qu'elle en est jaune. Au contact de l'air, l'eau laisse déposer une ocre brune qui contient du crénate basique de peroxide de fer et de l'apocrénate. On sépare très facilement l'acide de l'ocre, et je suis convaincu que l'ocre de la plupart des eaux ferrugineuses pourrait être employée, comme aussi les fers limoneux qui cependant en sont moins riches. On doit faire bouillir l'ocre avec une dissolution de potasse caustique, jusqu'à ce que l'oxide de fer, au lieu de former une poussière fine qui passe par le filtre, présente l'état floconneux de l'hydrate d'oxide de fer. On filtre alors le liquide qui est d'un brun foncé, et on le sature d'acide acétique en très léger excès; on ajoute ensuite à la dissolution de l'acétate de cuivre tant qu'il se montre un précipité brun. Si le précipité était blanchâtre et persistait ainsi, on ajouterait un peu plus d'acide acétique. On sépare de cette manière l'apocrénate de cuivre. Le liquide filtré est saturé de carbonate d'ammoniaque, dont un très petit excès est favorable, et l'on ajoute ensuite de l'acétate de cuivre tant qu'il se forme un précipité d'un blanc verdâtre. C'est le crénate de cuivre, dont on augmente notablement la quantité en tenant quelque temps la liqueur à une température de 60 à 80°. On le reçoit sur un filtre, et on le lave. Chaque précipité est ensuite délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Si l'on étendait de trop d'eau, on obtiendrait un liquide brun qui ne filtrerait pas. La liqueur, débarassée par le filtre du sulfure de cuivre, est évaporée dans le vide jusqu'à siccité. L'acide

crénique donne un extrait d'un jaune-brun foncé qu'on dissout dans l'alcool absolu. Il reste ordinairement du crénate acide de chaux, lequel est soluble dans l'eau. La dissolution alcoolique, évaporée dans le vide, laisse l'acide crénique retenant encore un peu d'apocrénate de chaux. Pour séparer ce sel, on dissout l'acide dans l'eau et on ajoute par gouttes de l'acétate de plomb tant que le précipité est brunâtre; on filtre alors; on ajoute de l'acétate basique de plomb, et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. L'acide séparé donne à l'eau une teinte de jaune et laisse dans le vide une masse jaunâtre parfaitement transparente, sans la moindre apparence de cristallisation, qui, après une dessication complète, est d'un jaune foncé et paraît cristalline au premier abord, mais qui n'est remplie que de fissures parallèles. L'acide n'a point d'odeur; appliqué sec sur la langue, il a une saveur piquante évidemment acide, puis astringente. En dissolution, on ne remarque que la saveur astringente. Il réagit fortement sur le tournesol. Exposé en dissolution à l'air, il brunit et donne naissance à de l'acide apocrénique. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu en toutes proportions. Ses sels avec les bases alcalines ressemblent à des extraits, sont insolubles dans l'alcool absolu, mais y deviennent d'autant plus solubles que ce liquide est plus aqueux. Le sel ammoniacal devient acide pendant l'évaporation. Ces sels brunissent très promptement à l'air; il s'y forme des apocrénates que l'on peut en séparer facilement au moyen de l'alumine gélatineuse. Le crénate de potasse donne du carbonate d'ammoniaque par la distillation.

Les crénates à base alcaline terreuse sont aussi un peu solubles dans l'eau et se dessèchent en une couche semblable à du vernis. L'acide crénique précipite l'acétate de plomb avec une couleur légèrement jaunâtre, et l'acétate de cuivre avec une couleur de vert clair; il donne un sel soluble avec l'oxidule de fer, et un sel insoluble avec l'oxide, mais qui se dissout dans l'ammoniaque. Il précipite aussi le sulfate neutre d'oxide de fer; le précipité est d'un rouge-gris blanchâtre. Le nitrate d'argent donne également un précipité qui devient bientôt pourpre et se dissout cependant en totalité dans l'ammoniaque. En n'ajoutant que peu de nitrate d'argent au crénate de potasse, on n'obtient pas de précipité parce qu'il se forme un sel double soluble.

L'acide apocrénique est brun et ressemble à un extrait végétal; sa saveur est purement astringente; il est peu soluble dans l'eau, mais il l'est dans une dissolution d'acide crénique. Il est plus soluble dans l'alcool absolu que dans l'eau, quoique l'alcool n'agisse pas incontinent sur lui. Il est presque entièrement précipité de sa dissolution aqueuse par le sel ammoniac en flocons d'un brun foncé, solubles de nouveau dans beaucoup d'eau. Ses combinaisons avec les alcalis sont parfaitement neutres, d'un brun-noir, extractiformes et insolubles dans l'alcool. Il chasse l'acide acétique de ses combinaisons; aussi est-il plus soluble dans une dissolution d'acétate de potasse, laquelle acquiert par cette dissolution la propriété de rougir le tournesol. Le sel ammoniacal acquiert aussi cette propriété par l'évaporation. Les sels de baryte, de chaux et de magnésie sont très

peu solubles. Les sels terreux et métalliques sont en général insolubles, à l'exception de celui formé par l'oxidule de fer. Le sel d'oxide de cuivre se dissout peu à peu par les lavages. La dissolution a une saveur métallique et laisse par l'évaporation un vernis brun. L'acide apocrénique contient de l'azote, comme l'acide crénique.

Ces deux acides sont le produit de la décomposition de substances végétales. On trouve dans le bois pourri de l'acide crénique et un acide qui a de l'analogie avec l'acide apocrénique, mais qui n'est pas complètement identique avec lui. Je n'ai pu m'assurer si cela dépendait de mélanges étrangers. Avec ces deux acides on en obtient d'autres analogues lorsqu'on dissout l'humus, le charbon de bois, la suie, etc., dans l'acide nitrique, et qu'on traite le produit par un alcali. C'est pendant ce traitement avec l'alcali qu'ils prennent naissance. Ils ont une si grande ressemblance avec l'acide crénique que j'ai cru d'abord qu'il n'y avait aucune différence. Cependant il en existe une.

(*Communiqué par M. Berzélius à M. Liebig.*)

JOURS.	9 heures du matin. Barom. à 0°.	9 heures du matin. Therm. extér.	9 heures du matin. Hygr.	Midi. Barom. à 0°.	Midi. Therm. extér.	Midi. Hygr.	3 heures du soir. Barom. à 0°.	3 heures du soir. Therm. extér.	3 heures du soir. Hygr.	9 heures du soir. Barom. à 0°.	9 heures du soir. Therm. extér.	9 heures du soir. Hygr.	Thermomètres. maxim.	Thermomètres. minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	761,97	+12,7	95	761,46	+17,5	81	761,34	+15,9	80	761,40	+13,4	99	+17,5	+11,2	Très-nuageux.	N. E.
2	760,58	+15,0	82	759,90	+15,5	79	758,86	+16,8	64	758,60	+15,0	81	+16,8	+11,8	Nuageux.	N. E.
3	757,60	+15,2	73	757,08	+17,7	59	756,67	+17,7	59	757,00	+13,7	80	+17,7	+11,0	Nuageux.	E.
4	757,08	+13,5	66	756,48	+17,5	63	755,70	+17,8	61	756,84	+12,5	95	+17,8	+10,0	Nuageux.	N.
5	757,43	+13,0	80	757,34	+15,9	68	757,48	+16,2	67	758,10	+11,0	95	+16,2	+ 8,7	Nuageux.	N. E.
6	758,87	+12,1	82	758,64	+16,0	62	758,16	+16,3	58	758,96	+10,8	84	+16,3	+ 8,3	Nuageux.	N. O.
7	758,80	+10,0	89	758,14	+15,2	74	757,16	+17,7	62	757,23	+13,5	88	+17,7	+ 6,0	Nuageux.	O.
8	756,00	+14,9	77	755,00	+17,5	60	754,63	+18,0	62	755,30	+12,0	93	+18,0	+ 9,7	Nuages clairs.	S. E.
9	757,23	+12,7	87	757,50	+17,0	69	757,27	+17,7	62	759,08	+12,7	88	+17,7	+10,0	Nuageux.	N. E.
10	760,22	+10,8	86	759,58	+15,0	64	758,40	+16,3	51	758,65	+11,5	76	+16,3	+ 8,3	Beau.	N. E.
11	756,86	+ 9,2	87	756,23	+12,2	74	755,80	+13,5	65	756,70	+ 8,2	95	+13,5	+ 5,7	Beau.	O.
12	757,60	+ 8,8	89	757,00	+15,8	70	756,24	+16,0	69	757,20	+10,5	95	+16,0	+ 5,5	Nuageux.	S.
13	760,63	+ 9,5	88	760,70	+12,5	54	759,88	+14,0	49	758,96	+ 8,7	82	+14,0	+ 6,5	Nuageux	O.
14	754,37	+12,3	85	753,25	+14,5	81	750,70	+15,0	73	749,42	+12,0	98	+15,0	+ 7,5	Couvert.	S. O.
15	743,40	+12,0	94	741,50	+12,2	98	740,53	+10,0	98	741,70	+ 8,1	92	+12,2	+ 8,1	Pluie.	S. O.
16	741,55	+ 9,5	88	740,47	+13,5	69	740,40	+10,8	71	742,02	+ 7,8	95	+13,5	+ 7,0	Pluie.	S. O.
17	746,54	+ 9,0	85	746,73	+12,2	74	746,54	+10,5	86	748,66	+10,0	99	+12,2	+ 7,5	Très nuageux.	N. O.
18	751,50	+10,0	88	750,40	+12,0	68	748,50	+11,2	74	745,30	+10,0	100	+12,0	+ 8,2	Nuageux.	S. O.
19	745,24	+11,2	90	745,27	+14,5	65	744,98	+12,2	87	745,40	+ 8,7	95	+14,5	+ 8,7	Nuageux.	O.
20	748,00	+ 8,5	85	749,07	+11,8	70	751,11	+10,6	74	755,93	+ 5,3	98	+11,8	+ 5,3	Nuageux.	O.
21	756,78	+ 9,0	100	756,28	+11,5	98	755,74	+12,9	100	755,50	+13,5	100	+13,5	+ 7,0	Couvert.	S.
22	755,36	+14,0	86	755,00	+15,3	85	754,42	+16,0	82	753,02	+13,5	100	+16,0	+12,5	Couvert.	S. O.
23	749,73	+13,7	81	750,38	+15,5	88	750,75	+17,2	70	753,65	+11,0	85	+17,2	+11,0	Couvert.	S. O.
24	751,37	+12,5	95	749,70	+16,8	73	747,86	+17,6	65	747,53	+12,3	90	+17,6	+ 9,3	Nuageux.	S. E.
25	745,98	+11,5	74	744,60	+16,1	59	743,38	+17,7	48	744,90	+14,0	60	+17,7	+ 9,7	Nuageux.	S. E.
26	748,27	+11,3	91	747,80	+15,3	71	746,88	+18,8	62	749,80	+13,4	85	+18,8	+ 9,3	Nuageux.	S. E.
27	752,78	+13,1	89	752,17	+17,5	75	751,28	+18,7	65	751,30	+16,6	84	+18,7	+12,5	Nuageux.	S. E.
28	751,77	+13,8	91	751,10	+17,0	78	750,53	+19,0	68	750,56	+14,6	95	+19,0	+12,5	Nuages clairs.	E. S. E.
29	750,68	+12,2	92	750,55	+16,5	70	750,19	+19,0	59	751,76	+12,0	90	+19,0	+ 9,5	Nuageux.	S. E.
30	754,50	+ 8,5	93	755,10	+11,0	85	755,17	+13,3	73	757,60	+ 7,8	100	+13,3	+ 7,5	Beau.	N. E.
31	759,82	+ 7,2	94	760,00	+12,7	86	759,20	+13,1	92	759,38	+10,0	94	+13,1	+ 6,2	Couvert.	S. E.
1	758,58	+13,0	84	758,11	+16,5	68	757,57	+17,0	63	758,12	+12,6	88	+17,2	+ 9,5	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	750,55	+10,0	88	750,06	+13,1	72	749,47	+12,4	75	750,24	+ 8,9	95	+13,5	+ 7,0	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 2,445
3	752,49	+11,5	81	752,06	+15,0	79	751,38	+16,6	71	752,27	+12,6	89	+15,7	+ 9,7	Moyennes du 21 au 31.	Terrasse, 1,905
	753,82	+11,5	87	753,36	+14,9	73	752,76	+15,4	69	753,50	+11,4	91	+15,8	+ 8,8	Moyennes du mois, +12,3.	

Recherches de Chimie organique.

(Suite.)

PAR M. J. DUMAS.

Lu à l'Académie des Sciences les 16 et 31 décembre 1833.

L'acide chloroxicarbonique, qui peut tout aussi bien être considéré comme un chlorure d'oxide de carbone, offre une composition si simple et si remarquable que, s'il réalisait toutes les réactions que l'on a droit d'en espérer, on parviendrait à reproduire, à son aide, les combinaisons les plus curieuses de la chimie organique. Il est inutile d'exposer ici des prévisions qui sont peut-être fort éloignées de la vérité, bien qu'elles offrent assez de vraisemblance pour m'engager à poursuivre les recherches dont je donne ici les premiers résultats.

Nous avons admis, dans le temps, M. P. Boullay et moi, que le sucre anhydre pouvait être regardé comme un véritable éther, l'éther carbonique. A cette époque, l'isomérie et les conséquences qui en sont résultées n'existaient pas encore dans la science. Depuis que cette belle découverte a été bien constatée, on a pu se demander si le sucre, au lieu d'être l'éther carbonique lui-même, n'est pas plutôt un simple état isomérique de ce corps.

J'ai soumis le sucre à diverses épreuves, dans le but de résoudre cette question, et comme elles ont toutes donné des résultats négatifs ou incertains, ces essais

m'ont laissé dans le doute à cet égard. J'ai cherché alors à mettre en usage des moyens qui fussent propres à produire l'éther carbonique lui-même. J'espérais ainsi parvenir à une solution positive quelconque, car l'éther formé devait avoir des caractères spéciaux ou bien présenter ceux du sucre lui-même, et, dans les deux cas, la question se trouvait résolue.

Parmi divers moyens qui se présentaient à mon esprit, le plus direct et le plus sûr consistait à soumettre l'alcool à l'action du chlorure d'oxide de carbone. En effet, si le chlorure, en décomposant la moitié de l'eau qu'on suppose dans l'alcool, se convertissait en acide hydrochlorique, les élémens restans se trouvaient en rapport exact pour constituer un éther carbonique contenant, à la vérité, moitié moins d'acide carbonique que n'en renfermerait le sucre, mais dont les caractères auraient donné lieu à de curieux rapprochemens.

M. John Davy, à qui l'on doit la découverte du chlorure d'oxide de carbone, dit que ce gaz se dissout dans l'alcool, sans mentionner aucune réaction de sa part. Sans me laisser préoccuper par ce résultat, j'ai voulu étudier par moi-même les rapports de ces deux corps.

Ether oxichlorocarbonique. J'ai préparé quinze litres de gaz chloroxicarbonique, et j'ai fait passer trente grammes d'alcool absolu dans le ballon qui le renfermait. Presque à l'instant, l'alcool s'est échauffé fortement, en prenant une couleur ambrée. J'ai agité le ballon, et quand la réaction m'a paru terminée, j'ai laissé rentrer de l'air pour remplacer le gaz qui avait disparu. Au bout d'un quart d'heure, j'ai extrait la liqueur du ballon, et j'y ai ajouté à peu près son volume d'eau distillée. A

l'instant, il s'est formé deux couches : l'une pesante, d'aspect huileux, offrant toute l'apparence de l'éther oxalique; l'autre plus légère, aqueuse et fortement chargée d'acide hydrochlorique libre.

Le liquide huileux soutiré avec une pipette, et rectifié sur du chlorure de calcium et de la litharge au bain-marie, m'a offert tous les caractères d'un véritable éther, en sorte que ma prévision semblait réalisée. Mais cet éther renfermait évidemment du chlore; il brûlait avec une flamme verte, et précipitait après sa combustion le nitrate d'argent avec une grande intensité. Ainsi, le chlore, quoique converti en partie en acide hydrochlorique, avait passé en partie aussi dans le nouveau composé.

Une analyse exacte et complète de ce nouveau corps devenait nécessaire pour en fixer la nature qui jusques là se montrait tout-à-fait problématique. On l'a faite par les moyens ordinaires, en prenant soin d'opérer sur des produits préparés séparément.

Voici les résultats de ces diverses analyses, qui n'ont offert, du reste, aucune difficulté particulière :

I. 0,469 matière ont donné 0,584 acide carbonique et 0,216 eau.

II. 0,576 d'un autre éther ont donné 0,717 de chlorure d'argent fondu. L'éther avait été décomposé par la chaux incandescente. Dans cette expérience, la chaux reste presque blanche; le dépôt de charbon suffit à peine pour en teindre quelques fragmens en gris. D'ailleurs, il se dégage un gaz inflammable en abondance. On a dissous la chaux

dans de l'eau acidulée par l'acide nitrique et précipité par le nitrate d'argent.

0,386 matière ont fourni 0,478 acide carbonique et 0,176 eau.

III. 0,533 d'un troisième éther préparé avec soin et purifié par la rectification sur la chaux vive, au bain-marie, ont donné 0,231 eau, et 0,667 acide carbonique.

Ramenées en centièmes, ces expériences donnent :

	I.	II.	III.
Carbone....	34,4	34,2	34,2
Hydrogène..	5,1	5,0	4,8
Chlore.....	»	30,7	
Oxigène....	»	30,1	

Ces résultats s'accordent avec la formule suivante :

Ch^2	442,6	32,4
O^4	400,0	29,4
C^{12}	459,1	33,6
H^{10}	62,5	4,6
	1364,2	100,0

On ne saurait hésiter à traduire cette formule sous la forme suivante : $C^4\ O^3\ Ch^2 + C^8\ H^8 + H^2\ O$; ce qui en fait un véritable éther composé, d'un type nouveau et fort remarquable.

En effet, dans cet éther, l'acide n'est ni de l'acide carbonique, ni de l'acide chloroxicarbonique, mais un acide intermédiaire entre eux. Dans l'acide chloroxicarbonique, la moitié de l'oxigène que renferme l'acide

carbonique est remplacée par du chlore; dans celui-ci, c'est le quart de l'oxigène seulement qui est remplacé par du chlore.

Ainsi, la prévision qui m'a conduit à tenter cette expérience ne s'est réalisée qu'à moitié. De nouveaux moyens me permettront peut-être de rendre complète une réaction qui marche déjà si bien dans le sens indiqué par la théorie.

Quoi qu'il en soit, ce nouvel éther renferme un nouvel acide qui mérite aussi le nom de chloroxicarbonique. car il contient aussi le chlore, le carbone et l'oxigène en de telles proportions que si le chlore était remplacé par de l'oxigène, on produirait de l'acide carbonique. On ne sait trop comment désigner un corps de cette forme, en lui donnant un nom significatif. En s'arrêtant aux rapports de composition les plus immédiats, on pourrait dire chlorure d'oxide de carbone pour le gaz de Davy et chlorure d'acide oxalique pour ce nouveau corps; mais ces noms se prêtent mal à la formation de noms composés et expriment une idée qui est probablement peu fondée. Je ne puis voir dans ces deux corps autre chose que de l'acide carbonique, dans lequel l'oxigène se laisse remplacer tantôt à moitié, tantôt au quart seulement par du chlore en quantités équivalentes. Ainsi, les expressions acide chloroxicarbonique et acide oxichlorocarbonique peuvent donner une image fidèle de ces combinaisons en exprimant la prédominance du chlore ou de l'oxigène, par l'ordre selon lequel on les nomme.

Quoi qu'il en soit, rien n'est plus simple que la réaction qui produit le nouvel éther. Quatre volumes d'acide

chloroxicarbonique réagissent sur quatre volumes d'alcool, décomposent la moitié de l'eau qu'il renferme, produisent quatre volumes d'acide hydrochlorique et en même temps le nouvel éther. On suit facilement cette réaction dans la formule suivante :

$$Ch^4\ C^4\ O^2 + H^{12}\ C^8\ O^2 =$$
$$Ch^2\ H^2 + Ch^2\ C^4\ O^3,\ H^8\ C^8,\ H^2\ O.$$

Cet éther est très fluide, incolore, sans action sur le tournesol. Il bout à 94° c. sous la pression de 0,773. Sa densité est égale à 1,133 à la température de 15° c. Il brûle avec une flamme verte. Son odeur est assez agréable quand on respire de l'air qui en renferme peu, mais si la vapeur est pure, elle est suffocante et provoque le larmoiement au plus haut degré.

La densité de sa vapeur a été prise par le moyen que j'ai fait connaître, et s'est trouvée égale à 3,82, Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air............	0,267
Température de l'air................	14° c.
Baromètre.........................	0,773
Température de la vapeur............	133° c.
Cap. du ballon............... cm. cb.	160
Air restant avec la vapeur..... cm. cb.	21
Temp. de cet air mesuré sur l'eau......	10° c.
Poids du litre de vapeur..............	4,967
Densité de la vapeur................	3.823

En partant de l'analyse précédente on devrait avoir, pour cette densité :

$$
\begin{aligned}
C^{12} &= 5,059 \\
H^{10} &= 0,688 \\
O^{4} &= 4,410 \\
Ch^{2} &= 4,880 \\
\hline
& \quad 15,037
\end{aligned}
$$

$$\frac{15,037}{4} = 3,759$$

Ce qui s'accorde à la fois avec l'expérience et avec le mode de division de la molécule des autres éthers, quand elle se convertit en vapeur.

Mis en contact avec de l'eau chaude, il la rend fortement acide en produisant sans doute une réaction analogue à celle des autres éthers composés, mais que je me propose d'étudier à fond.

L'acide sulfurique concentré le dissout. La liqueur dégage bientôt d'abondantes vapeurs d'acide hydrochlorique, surtout à l'aide d'une légère chaleur. Quand on continue à chauffer, l'acide noircit et fournit un gaz inflammable.

Comme le gaz chloroxicarbonique et l'éther qu'il forme me paraissent dignes d'attention, je donnerai ici quelques renseignemens qui rendront leur préparation plus aisée.

J'ai constaté d'abord un point essentiel, c'est que la lumière solaire n'est point indispensable et qu'en vingt-quatre heures les ballons remplis d'un mélange à volumes égaux de chlore et d'oxide de carbone se décolorent parfaitement à la lumière diffuse, avec production d'acide chlorxiocarbonique. On pouvait le présumer, en

voyant que l'action directe des rayons solaires est si rapide, qu'en dix minutes la combinaison s'effectue dans les ballons les plus volumineux.

J'ai cherché ensuite à rendre les ballons plus faciles à dessécher, tout en évitant les mastics résineux qui cèdent à l'alcool des matières dont on se débarrasse plus ou moins difficilement dans des recherches de cette nature. J'ai réussi au-delà de mes désirs par l'emploi du caoutchouc. Je prends un ballon quelconque bien sec et un robinet auquel est lié fortement le col d'une bouteille de caoutchouc dont la panse est ouverte de manière à recevoir le col du ballon sur lequel on la serre avec force. Au moyen d'une rondelle en plomb qui s'applique sur le goulot du ballon, et qui laisse passer le bout du robinet, on maintient le caoutchouc et on l'empêche de se déformer sous la pression atmosphérique, quand on fait le vide dans le ballon.

Rien de plus facile alors que de monter et de démonter la garniture pour nettoyer et dessécher les vases. On est d'ailleurs à l'abri de l'influence du mastic, soit comme matière résineuse, soit comme réceptacle d'humidité. On sait, en effet, que le mastic, rendu poreux par les agens qui l'attaquent, conserve son humidité de manière à rendre longue et pénible la dessication des ballons.

On peut donc se procurer sans difficulté en vingt-quatre heures et par un temps quelconque, telle quantité qu'on voudra de gaz chloroxicarbonique; ce qui rend facile la préparation du nouvel éther ainsi que celle de ses dérivés.

Uréthane. Le nouvel éther mis en contact avec de l'ammoniaque liquide et concentrée, exerce sur cette sub-

stance une réaction tellement forte que le mélange entre en ébullition et produit quelquefois même une sorte d'explosion. Si l'ammoniaque est en excès, tout l'éther disparaît. Il se forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque et une substance nouvelle douée de propriétés intéressantes.

Pour l'obtenir, on fait évaporer dans le vide le produit de la réaction, jusques à parfaite dessication. On le met dans une cornue bien sèche et on distille dans un bain d'huile chauffée. La nouvelle matière passe à la distillation sous la forme d'un liquide incolore qui se fige en masse feuilletée et nacrée, comme le blanc de baleine. Si la dissolution aqueuse de cette matière trouble les sels d'argent, on procède à une nouvelle distillation, en ménageant la température, et l'on obtient alors un produit pur.

Cette substance nouvelle est blanche, fusible au-dessous de 100°, volatile et capable de distiller sans altération vers 108° quand elle est sèche. Mais si elle est humide, la distillation en décompose une partie, en produisant des torrens de gaz ammoniac. Elle est très soluble dans l'eau, soit à froid, soit à chaud. Elle ne trouble nullement les sels d'argent; sa dissolution est neutre. Elle se dissout très bien dans l'alcool, même anhydre.

La disposition à cristalliser de cette matière est si grande, que quelques gouttes d'une dissolution abandonnée à l'évaporation spontanée forment toujours de grands cristaux minces et parfaitement transparens. Leur volume et leur netteté sont tels, que je ne connais aucune substance qui offre une pareille disposition à cristalliser. Ces cristaux m'ont paru anhydres. Ils se re-

produisent également bien dans les dissolutions aqueuses et dans les dissolutions alcooliques, ainsi que dans la matière fondue et soumise à un refroidissement même assez prompt.

L'analyse de ce nouveau produit a fourni des résultats nets et curieux.

I. 0,491 matière purifiée par cristallisation ont donné 0,698 acide carbonique et 0,351 eau.
0,100 *id.* ont donné 13,5 cm. cb. de gaz azote humide à 12° et 0,763.

II. 0,494 de la même matière ont donné 0,705 d'acide carbonique et 0,352 d'eau.
0,200 *id.* ont donné 27 cm. cb. d'azote à 13° et 0,754, le gaz étant humide.

Ces analyses donnaient :

	I.	II.
Carbone.....	39,3	39,5
Hydrogène...	7,9	7,9
Azote.......	16,0	15,9

Quand on les fit, on pensait que la matière pouvait contenir du chlore, en sorte qu'on l'avait soumise à l'analyse, quoiqu'elle troublât les sels d'argent. Mais en cherchant à déterminer le chlore qu'elle était supposée contenir, on n'en trouva que des traces indiquant seulement la présence de quelques centièmes de sel ammoniac dans le produit soumis à l'analyse.

On s'attacha donc à obtenir une substance sans action sur les sels d'argent, et on y parvint par des sublimations répétées, ainsi qu'on l'a exposé plus haut.

0,497 de matière sublimée ont donné 0,727 d'acide carbonique et 0,358 d'eau.

0,305 de la même substance, ont fourni 39 cm. cb. d'azote humide à 11° et 0,772. Ces résultats donnent :

Carbone.....	40,5
Hydrogène...	7,9
Azote.......	15,6
Oxigène.....	36,0
	100,0

Réunis aux précédens, ces résultats conduisent à la formule suivante :

C^6.......	229,56	40,8
Az......	88,50	15,7
H^7......	43,75	7,7
O^2.......	200,00	35,8
	561,81	100,0

Cette formule peut se représenter par $C^4\ O^4$, $H^2\ C^2$, $Az^2\ H^6$, c'est-à-dire un carbonate double et anhydre d'hydrogène carboné et d'ammoniaque.

Elle peut aussi se représenter par du lactate d'ammoniaque sec. Cette ressemblance exacte a dû m'engager à comparer ensemble les deux produits. Mais, par un contraste très bizarre, tandis que la nouvelle matière cristallise avec tant de facilité et de promptitude, le lactate d'ammoniaque se refuse obstinément à toute cristallisation, quoiqu'on le place dans le vide pendant plusieurs

jours à côté d'une capsule remplie d'acide sulfurique concentré. Ce sel reste constamment syrupeux dans cette circonstance. Du reste, la nouvelle matière qui nous occupe n'offre aucune des réactions du lactate d'ammoniaque et des lactates en général.

Elle peut enfin se représenter encore par de l'éther carbonique et de l'urée unis atome à atome.

$$C^2\,O^2,\,H^8\,C^8,\,H^2\,O + C^2\,O,\,Az^2\,H^4.$$

Cette dernière formule à laquelle j'ai fait allusion, en désignant ce produit sous le nom d'*uréthane*, se rapporte, commme on va le voir, à celle d'une autre substance qui résulte de l'action du gaz ammoniac sur l'éther oxalique.

La densité de la vapeur de l'uréthane, tout en confirmant son analyse, ne jette pourtant aucune lumière sur les deux points de vue qu'on vient d'énoncer quant à sa composition rationnelle. Voici les nombres obtenus :

Température de la vapeur............	198°
Excès de poids du ballon plein de vapeur sur le ballon plein d'air............	0,178
Cap. du ballon.............. cm. cb.	191
Air restant à 13°............ cm. cb.	17,6
Baromètre.........................	0,770
Température de l'air................	16°
Poids du litre......................	4,08
Densité de la vapeur................	3,14

La densité calculée donnerait, à son tour

$$\begin{array}{ll} C^{12} \ldots\ldots & 5,0592 \\ Az^{2} \ldots\ldots & 1,9534 \\ H^{14} \ldots\ldots & 0.9632 \\ O^{4} \ldots\ldots & 4,4104 \\ \hline & 12,3862 \end{array}$$

$$\frac{12,3862}{4} = 3,096$$

Cette formule et ce mode de division s'appliquent également au carbonate d'hydrogène carboné et d'ammoniaque, et au composé d'urée et d'éther carbonique.

Ether oxalique. Dans le mémoire sur les éthers composés que nous avons publié, il y a quelques années, M. P. Boullay et moi, il est question de quelques propriétés de l'éther oxalique qui exigeaient de nouvelles études. Sous l'influence de l'ammoniaque, cet éther fournit en effet une combinaison singulière dont l'existence déciderait le point de vue sous lequel il convient de présenter la théorie des éthers. Tous les chimistes qui se sont essayés sur cette théorie ont dû faire abstraction de ce composé, car il ne se prêtait à aucune autre manière de voir que celle qui est professée dans notre mémoire.

En effet, par l'analyse des combinaisons éthérées ou sulfoviniques ordinaires, on demeure dans le doute sur le point essentiel de la théorie, et l'on ne peut en rien résoudre le problème qui divise les chimistes. Celui-ci se réduit à savoir si c'est l'éther sulfurique ou l'hydrogène carboné qui joue le rôle de base dans ces composés.

Dans mon opinion, les divers carbures d'hydrogène connus, ou au moins beaucoup d'entre eux, peuvent jouer, tantôt le rôle de base, à la manière de l'ammo-

niaque, tantôt le rôle de radicaux oxidables, à la manière des métaux. C'est dans la première série que j'ai classé les éthers et les camphres artificiels, ainsi que les combinaisons naphtaliques; c'est dans la seconde que les huiles essentielles oxidées m'ont paru devoir être rangées. Je n'admets pas, jusqu'à présent, de radicaux oxidés ternaires. Il est possible qu'il en existe, mais les expériences si importantes de MM. Wöhler et Liebig sur le corps qu'ils appellent radical benzoïque peuvent recevoir des interprétations tout autres que celle à laquelle ils se sont arrêtés. Je regarde ce radical, comme un oxide d'hydrogène carboné, analogue à l'oxide de carbone.

Au point où en est la chimie organique, la dissidence qui existe entre les opinions des divers chimistes est un bien, en ce qu'elle suscite sans cesse de nouvelles recherches et qu'elle hâte les progrès de la science. C'est aux objections que la théorie des éthers a éprouvées de la part d'un grand nombre de chimistes que sont dues les recherches que renferme cet écrit.

L'éther oxalique m'ayant paru le plus propre à fournir des faits capables de trancher les difficultés qui nous arrêtent par la facilité et la netteté de ses réactions, j'ai pris le parti de l'examiner de nouveau, comme si rien n'eût été publié à son égard. J'en ai préparé en conséquence une assez grande quantité par le procédé déjà indiqué dans notre ancien mémoire.

L'analyse de ce produit faite par les méthodes maintenant en usage m'a donné des résultats exactement semblables à ceux que nous avons déjà fait connaître.

0,971 d'éther oxalique pur ont donné 1,735 d'acide

carbonique et 0,605 d'eau ; ce qui conduit à la composition suivante :

Carbone........	49,4
Hydrogène........	6,8
Oxigène........	43,8
	100,0

Calculée d'après la formule qui résulte de nos anciennes expériences $C^4\ O^3,\ H^8\ C^8,\ H^2,\ O$, cette composition serait :

C^{12}	459,3	49,7
H^{10}	62,5	6,5
O^4	400,0	43,8
	921,8	100,0

Je voulus alors examiner la combinaison qui résulte de l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique, et je crus, comme l'ont avancé quelques chimistes qu'il était indifférent de traiter l'éther oxalique par l'ammoniaque gazeux, comme nous l'avons fait, ou bien par l'ammoniaque liquide, ainsi qu'on l'avait pratiqué en Allemagne depuis long-temps.

Je traitai en conséquence l'éther oxalique par l'ammoniaque liquide. Il se forma un dépôt en poudre blanche, fine et légère qui fut soumis à l'analyse.

Celle-ci donna des résultats inattendus.

0,400 de matière séchée à l'air ont fourni 0,390 d'acide carbonique et 0,164 d'eau.

0,516 *id.* ont donné 138 cm. cb. d'azote humide à 12° et 0,755.

Ces résultats conduisent aux nombres suivans :

Carbone.......	26,9
Hydrogène.....	4,5
Azote.........	31,9
Oxigène.......	36,7
	100,0

Le résultat de cette analyse était si extraordinaire, la matière décrite par nous et que je croyais avoir reproduite ne devant renfermer que 12 pour 100 d'azote, qu'il me parut nécessaire de reprendre la préparation de la substance avec de nouveaux soins avant de rien décider.

Sur ces entrefaites, mon collègue à l'École Polytechnique, M. Pelouze, reçut une lettre de M. Liebig, dans laquelle cet habile chimiste lui annonce qu'en traitant l'éther oxalique par l'ammoniaque, on obtient de l'oxamide. En revoyant l'analyse énoncée ci-dessus, il se trouve en effet que la substance que j'avais obtenue et examinée n'était autre chose que de l'oxamide, quant à la composition.

Il est facile de se rendre compte de la formation de l'oxamide en pareil cas, car l'éther oxalique et l'ammoniaque peuvent se convertir mutuellement en alcool et en oxamide.

En effet, l'on voit, en comparant les formules ci-dessous, comment peut agir l'ammoniaque, en admettant la production de l'oxamide :

$$C^4 O^3, C^8 H^8, H^2 O + Az^2 H^6 =$$
$$C^4 O^2, Az^2 H^4 + C^8 H^3 H^4 O^2.$$

C'est-à-dire qu'en agissant sur un atome d'éther oxalique, un atome d'ammoniaque produit un atome d'alcool et un atome d'oxamide.

Cette réaction si simple rendait indispensable un nouvel examen de l'action de l'ammoniaque sec qui nous avait occupé jadis. En effet, tandis qu'en formant de l'oxamide, l'éther oxalique produit 62 pour 100 d'alcool, nos anciennes épreuves ne nous en ont fourni que 31, c'est-à-dire moitié moins. Comme une erreur de cet ordre n'est pas admissible, et que d'ailleurs la matière que nous avions obtenue ne possédait pas l'apparence ni les caractères de l'oxamide, il me parut évident que Berzélius avait à tort supposé que l'action de l'ammoniaque dissous et celle de l'ammoniaque sec sur l'éther oxalique sont de la même nature.

L'expérience m'a prouvé que ces deux matières diffèrent en effet, à tous égards.

Oxaméthane. Je fis passer de l'ammoniaque sec dans de l'éther oxalique pur et pesé. La matière étant solidifiée, on l'échauffa et l'on continua quelque temps encore le courant d'ammoniaque sec. En pesant le résidu de l'expérience j'ai trouvé que 100 d'éther donnent 76 ou 77 de produit solide, tandis que 100 d'éther n'auraient dû donner que 60 d'oxamide.

Le produit solide obtenu fut soumis à l'analyse et fournit exactement les résultats que nous avions déduits de diverses expériences très exactes, mais indirectes, dans notre ancien mémoire. En sorte qu'il a pour formule $C^4 O^3, H^4 C^4, Az H^3$, c'est-à-dire un double oxalate neutre et anhydre d'hydrogène carboné et d'ammoniaque.

Les détails de l'analyse ne peuvent laisser le moindre doute à cet égard. La matière avait été obtenue en dirigeant un courant d'ammoniaque sec sur de l'éther oxalique renfermé dans une petite cornue tubulée et retirant le produit dès que le tout fut solidifié. La substance solide, bien exprimée entre des doubles de papier joseph, se présentait en lamelles nacrées d'un aspect gras, comme nous l'observons dans notre ancien mémoire. Elle diffère totalement de l'oxamide, sous ce rapport. Elle était, du reste, parfaitement sèche, quand on l'a analysée.

0,500 ont fourni 0,722 acide et 267 eau.

0,300 *id.* ont donné 32 cm. cb. azote à 10° et 0,76, le gaz étant saturé d'humidité.

Ces données conduisent aux nombres ci-dessous :

Carbone......	39,95
Hydrogène....	5,92
Azote........	12,88
Oxigène......	41,25
	100,00

La formule $C^4 O^3, H^4, C^4, Az H^3$ donnerait à son tour :

C^8	306,2	41,4
H^7	43,7	5,9
Az	88,5	11,9
O^3	300,6	40,8
	738,4	100,0

Quoique légères, les différences qu'on observe entre l'analyse et le calcul indiquent la présence d'un peu d'oxamide dans le produit analysé. Cette erreur provient de ce qu'on avait traité seulement sept ou huit grammes d'éther par l'ammoniaque sec, tandis que dans nos anciennes expériences, nous avions opéré sur 25 grammes. On conçoit que si l'action prolongée de l'ammoniaque peut produire de l'oxamide, il est bien plus difficile de se garantir de cette cause d'erreur sur de petites quantités d'éther qu'avec des masses plus considérables.

J'ai donc refait l'expérience plus en grand, en opérant sur trente grammes et en ayant soin de rejeter les portions de matière qui, placées à la surface du produit, avaient dû recevoir plus complètement l'action du gaz ammoniac.

Enfin, je dissolvis la matière dans la plus petite quantite possible d'alcool bouillant, je filtrai et je laissai cristalliser par refroidissement. Quelque peu d'oxamide se sépara encore par ce traitement, et j'obtins l'oxaméthane en belles lames, qui furent égouttées et séchées à l'air, et qui prirent ainsi un éclat nacré et comme soyeux.

0.600 d'oxaméthane purifiée par l'alcool ont donné 0,750 d'acide carbonique, et 0,273 eau;

0,500 *idem* ont donné 49 cm. cb. d'azote humide à 13° et 0,769; d'où l'on tire :

Carbone......	41,50
Hydrogène....	6,06
Azote........	11,81
Oxigène......	40,63
	100,00

L'accord de cette analyse avec le calcul, justifie parfaitement nos anciennes expériences, et montre que l'oxaméthane est un corps bien distinct digne d'une étude approfondie.

L'oxaméthane est fusible au-dessous de 100°, mais elle ne se volatilise qu'au-dessus de 220°. La matière sublimée cristallise en belles lames rayonnantes. L'alcool la dissout sans l'altérer. Il n'en est pas de même de l'eau bouillante. Celle-ci devient fortement acide, et je présume qu'il se forme de l'alcool et du bioxalate d'ammoniaque.

L'oxaméthane diffère donc à tous égards de l'oxamide, et se rapproche beaucoup, au contraire, de l'uréthane.

Oxamide. Ce fait bien établi, je traitai le même éther par l'ammoniaque liquide en excès, et j'obtins alors de l'oxamide parfaitement pure.

En effet, de l'ammoniaque liquide concentrée, versée en grand excès sur de l'éther oxalique pur, le trouble sur-le-champ. En divisant l'éther par l'agitation, on voit bientôt les gouttelettes qu'il forme se concréter en masses blanches qui conservent leur forme sphérique. Au bout de quelques heures, le produit fut jeté sur un filtre et lavé à l'eau distillée chaude. Ce produit donna à l'analyse les résultats suivans :

0,377 matière donnent 0,384 acide carbonique et 0,168 eau.

0,200 *id.* donnent 52 cm. cb. à 9° et 0,958. Ramenés en centièmes, ces résultats indiquent :

Carboné.....	28,1
Hydrogène...	4,8
Azote..	31,3
Oxigène.....	35,8
	100,0

L'oxamide présente une composition identique, et renferme en effet :

C^4	153	27,6
H^4	25	4,5
Az^2	177	31,8
O^2	200	36,1
	555	100,0

On peut donc conclure de ces faits parfaitement certains que l'ammoniaque forme d'abord un oxalate double d'hydrogène carboné et d'ammoniaque, en perdant la moitié de son hydrogène carboné et toute son eau à l'état d'alcool, ainsi que nous l'avions annoncé.

L'autre moitié de l'hydrogène carboné ne peut former d'alcool qu'en absorbant de l'eau, de sorte que si on emploie un excès d'ammoniaque comme l'a fait M. Liebig, l'oxigène de l'acide oxalique et une partie de l'hydrogène de l'ammoniaque forment l'eau nécessaire pour l'alcooliser. Fait remarquable, car cette production d'eau si peu prévue a lieu en présence de l'eau toute formée et en grand excès.

L'oxaméthane observé dans le temps par Boullay et

moi, est un produit dont l'existence entraînait forcément la théorie des éthers que nous avons donnée. M. Berzélius a proposé récemment, en partant de nos analyses, une théorie que nous avions indiquée; mais il a écarté cette combinaison, qui ne pouvait se concilier avec les vues qu'il développe. Comme ce composé présente à l'analyse les proportions exactes que nous lui avions assignées, il faut bien le faire entrer dans la série des corps que la théorie des éthers embrasse. Toutefois, notre ancienne théorie n'est plus la seule qui puisse convenir aux faits connus. En effet, on peut considérer ce singulier produit comme une combinaison d'éther oxalique et d'oxamide, atome à atome. Sa formule se représente exactement de cette manière. En effet, $C^8\ O^6,\ H^8\ C^8,\ Az^2\ H^6 = C^4\ O^3,\ H^3\ C^8,\ H^2\ O + C^4\ O^2,\ Az^2\ H^4$.

En attendant que l'opinion se fixe sur la nature de ce corps, je propose de désigner par les noms d'*uréthane* et d'*oxaméthane* les deux matières que je viens d'étudier et que je regarde comme types d'une nouvelle famille parmi les matières azotées. Ces noms qui, à mes yeux, ne préjugent rien dans la question de l'alcool et des éthers, auront du moins l'avantage de satisfaire les chimistes qui se refusent encore à admettre notre théorie.

Un mot fera comprendre le sens véritable de ces formules. Elles se représentent de la manière suivante :

Oxamétane	$C^4\ O^3,\ H^3\ C^8,\ H^2\ O$	éther oxalique,
	$C_4\ O_2,\ A_2^2\ H^4$	oxamide,
Uréthane	$C^2\ O^2,\ H^3\ C^8,\ H^2\ O$	éther carbonique,
	$C^2\ O,\ Az^2\ H^4$	urée.

Il est clair qu'en faisant passer $H^2 O$, dans le second membre, on a des sels anhydres d'hydrogène carboné et d'ammoniaque.

M. Berzélius trouvera dans ces formules une confirmation du rôle qu'il attribue à l'éther comme base oxidée.

Pour moi, j'y vois une confirmation que j'aurais dû prévoir de la règle établie dans notre ancien Mémoire sur la composition des éthers formés par des oxacides. Ces éthers devant toujours contenir de l'eau, l'oxalate anhydre et le carbonate anhydre d'hydrogène carboné n'étaient pas des combinaisons possibles.

On trouvera, dans un prochain numéro, la suite des expériences que j'ai entreprises pour éclaircir la nature de l'alcool et des éthers.

Lettre de M. Fournet sur la Chaleur latente des alliages.

Les expériences de M. Rudberg sur la chaleur latente des alliages de plomb et d'étain et sur une propriété générale des alliages métalliques (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLVIII), présentent de l'incertitude relativement aux alliages de bismuth et de zinc. Surpris de cette irrégularité dans le résultat de ses travaux, j'ai été conduit à penser que la température fixe de 251° qu'il a trouvée dans ce cas, et qu'il reconnaît lui-même être située tout près de celle du bismuth pur, provenait de

ce que son thermomètre, par sa position, avait accusé simplement celle de ce dernier métal.

En effet, son point de fusion est à 246°, d'après Creigton, et la différence peut rentrer dans la limite des erreurs provenant des procédés mis en usage pour la détermination, ou bien être simplement le résultat de quelque impureté.

En faisant des recherches à ce sujet, j'ai trouvé que le docimaciste Cramer avait déjà reconnu que le bismuth n'est pas susceptible de s'allier au zinc, propriété singulière qui a été en quelque sorte oubliée depuis dans plusieurs de nos traités modernes de chimie.

J'ai répété l'expérience en fondant ensemble :

Zinc......	2 atomes......	16g,12	33,85
Bismuth...	1 atome......	17,73	

Le culot obtenu se composait de deux parties :

L'une supérieure, pesant.........	13,40	33,15
L'autre inférieure...............	19,40	
Plus quelques fragmens dans lesquels les deux métaux étaient adhérens les uns aux autres.	0,35	
La vaporisation s'est donc élevée à..........		0,70
		33,85

La partie inférieure du culot avait la couleur et les caractères du bismuth, mais elle était cependant sensiblement moins lamelleuse, surtout à l'approche de son point de contact avec le zinc qui occupait la partie supérieure en vertu de sa moindre densité.

On peut conclure de ce défaut d'homogénéité et de l'augmentation de poids du bismuth, que la séparation des deux métaux a été incomplète uniquement à cause de la propriété générale dont jouissent les métaux de s'imbiber simplement de sulfures, d'oxides, d'alliages définis ou de métaux étrangers sans qu'il y ait combinaison réelle.

Ma seule intention, en publiant cette observation, a été d'éliminer un fait qui pouvait laisser quelque incertitude sur le résultat auquel M. Rudberg est parvenu, et je la regarde comme susceptible de confirmer la généralité de la loi si remarquable que nous devons à ses travaux.

Note sur la décomposition de l'éther analique par l'ammoniaque et sur un nouveau radical analogue au Cyanogène;

PAR M. J. LIEBIG.

Occupé de recherches sur la constitution de l'éther, de l'alcool et de leurs combinaisons, j'ai été conduit à l'examen du sel particulier que MM. Dumas et Boulay ont obtenu par la décomposition de l'éther oxalique au moyen du gaz ammoniac; j'ai trouvé que ce prétendu oxalovinate n'était autre chose que de l'oxamide pur. Je communiquai la formation de ce corps et quelques idées sur le radical des acides oxalique et carbonique

à M. Pelouze, vers la mi-décembre, et celui-ci en fit part à M. Dumas. J'appris par les journaux que M. Dumas avait communiqué, le 31 décembre, à l'Académie de Paris une note sur le même sujet. M. Dumas, après avoir répété ses expériences, a trouvé ce que j'avais annoncé à M. Pelouze; il a analysé de nouveau le produit de la décomposition de l'éther oxalique par l'ammoniaque anhydre, et il prétend avoir trouvé, comme la première fois, un oxalovinate d'ammoniaque qui, mis en contact avec l'eau, donne de suite lieu à la formation de l'alcool et de l'oxamide.

Surpris de me voir rectifié sans qu'on connût l'étendue de mon travail, je ne crois pas déplacé d'en extraire la partie relative à la décomposition de l'éther oxalique par l'ammoniaque. En opérant exactement comme MM. Dumas et Boullay ont fait, c'est-à-dire en faisant passer du gaz ammoniaque à travers une cornue contenant de l'éther oxalique, celui-ci est changé peu à peu en un sel blanc qui, lavé avec de l'alcool absolu, est de l'oxamide pur. C'est ce même corps, mais impur, sur lequel MM. Dumas et Boullay ont opéré; voici la description qu'ils en donent : « Ce sel, qui paraît évidemment se rap-
« procher, par sa composition, des sulfovinates dont il
« il a d'ailleurs l'aspect gras, *en diffère toutefois par*
« *son peu de solubilité. En effet, l'eau en dissout très*
« *peu à froid, un peu plus à chaud, mais beaucoup*
« *moins que d'oxalate d'ammoniaque*; l'alcool au con-
« traire le dissout mieux et l'abandonne en assez jolis
« cristaux aiguillés. Dans tous les cas, la dissolution ne
« précipite ni les sels de chaux, ni les sels de plomb...

« Décomposé par le feu, il paraît se sublimer en partie
« sans fournir de carbonate d'ammoniaque; une petite
« partie se décompose, laisse un résidu de charbon et
« donne des traces d'acide hydrocyanique. »

Dans les circonstances que je viens de relater, il se forme deux composés dont l'un est très soluble dans l'alcool absolu, l'autre (l'oxamide) ne s'y dissout pas sensiblement; on obtient le premier par l'évaporation lente de la solution alcoolique, en cristaux assez volumineux; c'est un sel nouveau à base d'ammoniaque, analogue aux sulfovinates; il a un aspect gras, *mais il se dissout dans l'eau chaude dans toute proportion* sans en être décomposé. Par l'évaporation, on l'en retire avec ses propriétés primitives; ce sel se fond *à une douce chaleur et se volatilise facilement et sans résidu*. Dans la formation de l'oxamide, l'acide oxalique et l'ammoniaque se décomposent réciproquement, et l'eau qui en résulte, en se combinant à de l'éther, reproduit l'alcool; cet alcool, saturé de gaz ammoniac, en réagissant sur une autre partie de l'éther oxalique non décomposé, produit le sel d'ammoniaque dont j'ai fait mention; on peut s'en convaincre facilement, en versant dans de l'alcool absolu saturé de gaz ammoniac sec de l'éther oxalique, il s'y dissout parfaitement, et par l'évaporation, on obtient de beaux cristaux d'oxalovinate d'ammoniaque.

Le gaz ammoniac anhydre ne décompose que difficilement l'éther oxalique, il ne produit que très peu d'oxamide, mais une plus grande quantité d'oxalovinate d'ammoniaque, qui reste fondu et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Comme on sait que

MM. Dumas et Boullay ne se sont point servi de gaz ammoniac anhydre dans leur expérience primitive, celui-ci ne peut fournir un sel blanc peu soluble dans l'eau. Je renvoie, pour de plus amples détails, à mon mémoire publié dans les *Annales de Pharmacie*, t. IX, p. 1. Persuadé que personne avant moi n'a connu la formation d'oxalovinate d'ammoniaque tel que je l'ai décrit et la production de l'oxamide, je ne m'appesantirai pas sur ce point.

Je m'empresse aussi d'annoncer que j'ai trouvé un composé formé de 3 atomes de carbone et 5 d'azote, jouissant de toutes les propriétés d'un radical analogue au cyanogène; c'est un corps pulvérulent, insoluble dans l'eau, et qui se décompose à la chaleur rouge en gaz azote et cyanogène pur dans le rapport de 1 : 3. Il se combine au potassium, et fournit par l'action des acides et alcalis une série de combinaisons nouvelles. Un de ces corps traité par l'acide nitrique donne de l'ammoniaque et un nouvel acide, soluble dans l'eau et qui cristallise par refroidissement en feuilles d'un éclat moiré métallique. Cet acide a absolument la même composition que l'acide cyanurique, mais le poids de son atome est double; sa formule est $C^6\ N^6\ H^6\ O^6$. Par la distillation, on obtient de l'acide cyanique hydraté, etc., etc., etc.

Mémoire sur l'Action du Gaz acide hydrochlorique sur l'Argent à une haute température; observation sur le Départ sec;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les anciens chimistes donnaient le nom de départ sec à une opération au moyen de laquelle, par une cémentation prolongée, ils parvenaient à enlever presque complètement l'argent et les autres métaux qui se trouvaient alliés à l'or. Ce procédé remonte à la plus haute antiquité, et ce ne fut que vers l'an 1350 que le départ par l'eau forte commença à se répandre en Europe; mais, à cause du prix excessif des acides, cette méthode resta long-temps reléguée dans les laboratoires des essayeurs et les procédés de voie sèche, tels que la sulfuration par l'antimoine cru, le traitement par le sublimé corrosif, la cémentation dans un cément d'argile et de sel, continuèrent à être employés pour la purification de l'or.

Depuis, les arts chimiques ayant fait d'immenses progrès, le prix peu élevé des acides qui en fut une conséquence permit bientôt de pratiquer en grand le départ par la voie humide. Tout le monde sait à quel degré de perfection, l'affinage des matières d'or et d'argent a été poussé par les chimistes français. Aussi aujourd'hui, dans l'Europe entière les anciens procédés sont-ils totalement abandonnés.

Les arts européens qui, à l'époque de la conquête, allèrent se fixer en Amérique, y sont restés tellement sta-

tionnaires que, naguère encore, je retrouvai dans beaucoup d'ateliers les procédés du moyen-âge. Ainsi, dans des établissemens aussi importans que le sont les hôtels des monnaies de la Nueva-Granada, la séparation (el apartado) de l'argent contenu dans l'or des mines s'exécute encore par le départ sec. Certes c'était pour moi une circonstance des plus piquantes, que de me trouver au milieu de cette métallurgie du 16[eme] siècle, non-seulement d'observer ces fourneaux compliqués qui rappelaient la philosophie hermétique, mais encore de me rencontrer, scientifiquement parlant, avec des hommes de cette époque. On croyait voir des chimistes qui venaient de se réveiller après avoir dormi pendant trois siècles.

Dans l'hôtel des monnaies de Santa-Fé, le départ sec ou la cémentation se fait toutes les fois qu'il s'agit de dépouiller l'or des mines de l'argent qui s'y trouve combiné, souvent en proportion très forte, afin de l'amener au titre requis par la loi, pour la fabrication de la monnaie d'or.

L'or argentifère réduit en grenaille est soumis à la cémentation dans des marmites faites en terre poreuse. Le cément est une poudre composée de deux parties de brique et d'une partie de sel marin. On commence par mettre au fond du vase une couche de cément qu'on recouvre avec de l'or en grenaille; puis l'or est de nouveau recouvert avec du cément, et ainsi de suite. Les couches de cément doivent avoir environ un pouce d'épaisseur. Un pot à cémenter peut contenir 10 à 15 livres d'or.

Le fourneau dans lequel s'effectue la cémentation présente un vide cylindrique de 4 pieds $\frac{1}{2}$ de diamètre

sur 9 pieds de hauteur ; à 3 pieds au-dessus du sol se trouve une grille destinée à recevoir les pots à cémenter. Au bas du fourneau, au niveau même du sol, on a pratiqué une ouverture par laquelle on introduit le combustible. Ce fourneau n'a ni grille de foyer, ni cheminée, et les pots à cémenter s'introduisent et se retirent par la partie supérieure.

La cémentation dure de 24 à 36 heures, cela dépend de la quantité d'argent à extraire. Les pots à cémenter sont entretenus à une chaleur rouge cerise.

L'opération terminée, le cément est délayé dans l'eau, et l'or en grenaille séparé par le lavage. L'or qui est ordinairement alors de 21 à 22 karats est fondu en barres propres à être laminées.

Le cément après avoir été broyé en pâte fine est mélangé avec $\frac{1}{10}$ de son poids de sel marin et ensuite incorporé avec du mercure. On ajoute à peu près dix fois autant de mercure qu'il y a d'argent dans le cément. L'amalgamation s'exécute dans de grandes baches en bois, à une température de 14° à 18°; l'opération dure de quatre à cinq jours.

Le chlorure d'argent renfermé dans le cément est réduit par le mercure; sous l'influence du sel marin, l'argent métallique s'amalgame, et le chlorure de mercure est entraîné dans le lavage des boues. L'amalgame que l'on obtient par ce procédé est toujours très sec, à cause de la grande quantité de chlorure de mercure qui se trouve interposé dans sa masse. L'argent qui provient de cette opération est presque pur; il renferme seulement quelques millièmes d'or.

Dans l'acte de la cémentation, l'argent est transformé

en chlorure par l'action de l'argile sèche et du sel marin également sec. Dans l'état actuel de nos connaissances il est à peu près impossible de donner une explication satisfaisante des actions chimiques qui peuvent effectuer cette transformation. Quoi qu'il en soit, comme le procédé réussissait sur de l'or argentifère en assez grosses grenailles, je crus devoir l'appliquer à l'extraction de l'argent renfermé dans l'or en poudre, extrait par le lavage de la pyrite de marmato. Cet or contient ordinairement 0,26 d'argent, mais avant d'agir sur de grandes quantités, je voulus tenter quelques modifications, en établissant un fourneau qui présentât plus d'économie dans le combustible, et surtout en substituant aux vases fragiles dans lesquels on plaçait le mélange, des creusets de Cornwall, afin de diminuer les chances de cassé. En conséquence, le mélange d'or en poudre et de cément fut placé dans un creuset, et exposé pendant 30 heures à la chaleur du fourneau à dôme, chauffé avec du charbon de bois. Au bout de ce temps, le titre de l'or n'était pas sensiblement augmenté, ce résultat avait lieu de surprendre. J'eus la patience de chauffer l'or en poudre pendant 72 heures; néanmoins après l'opération, l'or était presque aussi chargé d'argent que lorsqu'il avait été mis au feu. En un mot, tous les essais que je fis avec de bons creusets, manquèrent constamment, et, à la grande satisfaction des ouvriers, je fus obligé d'en revenir à la vieille méthode.

Il devenait extrêmement probable que l'accès de l'air était indispensable dans la cémentation; du moins c'était seulement ainsi qu'on pouvait se rendre compte de l'avantage que des vases de terre, mal cuits et poreux, pré-

sentaient sur des creusets de bonne qualité et pour ainsi dire imperméable, pour m'en convaincre je fis l'expérience suivante :

Je pris deux lames d'argent pesant chacune 24,6 grains; l'une d'elles fut mise au centre d'un petit vase de porcelaine rempli avec un cément fait de brique pilée et de sel marin ; le petit vase de porcelaine fut placé au centre d'un creuset brasqué et recouvert avec de la poudre de charbon fortement tassée ; en un mot, toutes les précautions furent prises, pour mettre le métal à l'abri du contact de l'air. L'autre lame d'argent fut au contraire exposée sur une coupelle dans laquelle se trouvait du cément ; la coupelle fut mise sous la moufle d'un fourneau d'essai ; par cette disposition, on avait pour objet de favoriser l'accès de l'air. On chauffa pendant 7 heures; la lame enfermée dans le creuset n'avait pas sensiblement diminué de poids, elle pesait encore 24gr,3. La lame placée sous la moufle ne pesait plus que 9gr,5 ; elle avait par conséquent perdu 15gr,1; la surface du métal était fortement corrodée, et le cément était imprégné de chlorure d'argent.

L'action de l'air était évidente, mais il restait à examiner de quelle manière la présence de l'air atmosphérique pouvait contribuer à la transformation de l'argent en chlorure. Je recherchai d'abord si le sel marin seul pouvait à la température rouge attaquer l'argent. Une lame de ce métal placée sous la moufle, dans une coupelle et recouverte de sel marin, ne souffrit aucune altération, même après avoir été chauffée pendant 3 heures. Durant cette expérience, j'eus l'occasion d'observer combien la volatilité du chlorure de sodium est aug-

mentée par un courant d'air très chaud. Le sel, une fois dans la coupelle, répandait d'abondantes vapeurs, et en très peu de temps il se dissipait entièrement. La présence d'une terre est donc nécessaire pour que le sel marin puisse changer l'argent en chlorure, et, comme l'argile qui entre dans la composition du cément est formée de silice et d'alumine, il me parut curieux d'étudier séparément l'action de ces deux terres.

Deux lames d'argent pesant chacune 6gr, 5, furent placées dans deux différentes coupelles; dans l'une on avait mis un cément fait de silice et de sel marin; dans l'autre se trouvait un cément composé de sel marin et d'alumine. Pendant 4 heures la moufle du fourneau fut entretenue au-dessus du rouge cerise. L'argent placé dans le mélange alumineux disparut complètement. Le cément refroidi se trouvait faiblement aglutiné; il offrait une structure cristalline, sa saveur n'était pas sensiblement salée. A sa sortie du fourneau sa blancheur était éclatante, mais à la lumière solaire il prit bientôt une teinte violette assez foncée; la lame qui avait séjourné au milieu du cément siliceux pesait encore 4 gr., elle présentait sur toute sa superficie une structure cristalline fort remarquable; sur quelques points on distinguait un enduit d'un vert olive qui adhérait fortement au métal; les parties du cément qui avaient été en contact avec l'argent avaient une couleur d'un brun foncé. Le cément n'avait aucunement la saveur salée, et il était presque complètement vitrifié. C'est sans doute à cette circonstance de vitrification qu'il faut attribuer le mauvais succès de la cémentation dans le mélange siliceux.

On sait qu'à une température élevée la silice n'exerce

absolument aucune action sur le sel marin, si les matières sont parfaitement sèches; mais, d'après les curieuses expériences de MM. Thénard et Gay-Lussac, la présence de la vapeur d'eau détermine aussitôt une réaction des plus énergiques, il se dégage alors du gaz acide hydrochlorique et il se forme du silicate de soude. Dans les expériences que je viens de rapporter, il est évident que la vapeur d'eau a dû intervenir, puisque le chlorure de sodium a été vitrifié par la silice. Il faut donc que l'air en traversant la moufle du fourneau de coupelle ait apporté une quantité suffisante d'eau en vapeur pour que la réaction ait pu avoir lieu. Dans la cémentation en grand telle qu'elle se pratique à Santa-Fé les matières à cémenter sont constamment environnées de vapeurs aqueuses qui se forment nécessairement pendant la combustion d'un corps aussi hydrogéné que le bois.

Pour prouver que c'est bien réellement la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, ou celle qui se forme pendant la combustion qui favorise la cémentation, j'ai placé dans un tube de porcelaine une lame d'argent entourée de cément, et après l'avoir portée au rouge, j'ai fait passer dans le tube un courant continu d'air bien desséché; comme on pouvait s'y attendre, l'argent ne subit aucune altération.

Il restait encore à lever une difficulté. Si, comme il paraît évident, la vapeur d'eau est l'agent qui, dans la cémentation, détermine l'action des terres sur le sel marin, il doit y avoir indispensablement production de gaz acide hydrochlorique, et, comme nous avons reconnu que l'argent est transformé en chlorure, nous sommes conduits à penser que le gaz acide hydrochlorique est

décomposé par l'argent à la chaleur rouge, bien qu'il soit généralement admis que ce métal n'exerce aucune action sur ce gaz même à une température élevée; c'était donc un point qu'il importait d'éclaircir.

Une lame d'argent roulée en spirale fut introduite dans un tube de porcelaine placé dans un fourneau. Par une extrémité du tube arrivait un courant de gaz acide hydrochlorique qui se desséchait en passant sur du chlorure de calcium (1); à l'autre extrémité était adapté un tube qui s'engageait sous une cloche remplie d'eau. Lorsque l'argent eut été porté au rouge il commença à se dégager du gaz hydrogène, mais le dégagement cessa bientôt et le gaz continua à passer sans être décomposé; l'eau de la cloche fut promptement acidifiée. En examinant la lame d'argent, on reconnut que sa superficie était enduite d'un vernis de chlorure argentique; on aurait

---

(1) Dans mes premières expériences, je ne prenais pas la précaution de dessécher l'acide; mais, sur la remarque qui me fut faite qu'il pouvait arriver que l'eau fût décomposée par l'argent sous l'influence de l'acide hydrochlorique, je fis, dans mes nouvelles expériences, passer le gaz acide sur du chlorure de calcium. Il s'élevait encore un doute : il pouvait se faire que le chlorure de calcium ne desséchât pas complètement l'acide. Pour savoir si le gaz hydrochlorique, après avoir passé sur du chlorure de calcium, était absolument sec, j'ai fait usage d'un moyen déjà employé par MM. Thenard et Gay-Lussac. J'ai fait un mélange de gaz acide hydrochlorique et de gaz fluoborique. Les gaz mêlés ont conservé leur transparence. Ce résultat prouve l'absence de la plus petite quantité de vapeur aqueuse. En effet, pour me convaincre de la sensibilité hygroscopique du fluorure de bore, il m'a suffi de faire arriver dans le mélange une très petite bulle d'air atmosphérique, à l'instant même il s'est formé un nuage dans la cloche.

pu prévoir ce résultat, et il était clair que le métal avait été mis à l'abri de l'acide par cet enduit de chlorure.

Pour remédier à cet inconvénient, la lame d'argent fut entourée d'alumine, destinée à absorber le chlorure argentique. Cette seconde expérience marcha beaucoup mieux que la première, il fut possible de remplir plusieurs éprouvettes de gaz hydrogène ; l'arrivée du gaz sous la cloche avait lieu sous forme de très petites bulles, et l'on pouvait encore reconnaître, à la forte acidité que prenait l'eau à travers laquelle on recueillait le gaz, que la plus grande partie de l'acide échappait à la décomposition ; le dégagement de gaz hydrogène se ralentit de plus en plus, et finit bientôt par cesser entièrement. L'argent était fortement attaqué, le chlorure qui s'était formé n'avait pénétré que très peu avant dans l'alumine, et le métal était encore recouvert d'une couche de chlorure qui expliquait pourquoi le dégagement du gaz hydrogène avait cessé avant que l'argent eût été détruit.

Dans une nouvelle expérience, j'ajoutai du sel marin à l'alumine, dès-lors l'opération marcha sans entrave. Le dégagement de gaz hydrogène arriva toujours en très petites bulles ; et, comme dans les expériences précédentes, la plus grande partie de l'acide passa sans subir d'altération. L'addition du sel marin avait singulièrement favorisé la diffusion du chlorure argentique dans l'alumine, et il est plus que probable que ce résultat est dû à la tendance que possèdent les deux chlorures de se combiner. On peut même produire ce chlorure double en projetant du chlorure argentique dans du chlorure sodique en fusion. Ce chlorure double se solidifie au rouge sombre ; refroidi il est vitreux, transparent, légèrement opalin ; sa

saveur est salée, sans aucun goût métallique; l'eau le décompose; exposé à la lumière solaire il devient violet.

Je constatai encore l'action de l'acide hydrochlorique sur l'argent de la manière suivante. Une lame de ce métal, pesant 13gr,3, laminée très mince, fut mise dans une coupelle. Pendant une heure on fit arriver sous la moufle du fourneau dans lequel elle était placée, un courant de gaz acide. Tout le temps que dura l'expérience, il s'élevait au dessus de la coupelle une légère vapeur blanche. Après l'operation la lame d'argent ne pesait plus que 9gr,5; sa surface était du plus beau mat; on n'apercevait aucune trace de chlorure sur la coupelle; ainsi le chlorure, à mesure qu'il se formait à la surface du métal, se trouvait entraîné par le courant de gaz acide qui traversait constamment la moufle du fourneau.

La propriété que possède l'argent de fixer l'oxigène à une température élevée, pouvait faire présumer que, dans la cémentation, le contact de l'air favorisait l'action de l'acide; mais une expérience comparative, faite sur deux lames d'argent présentant exactement la même surface, a fait voir que l'oxigène de l'air ne favorisait pas sensiblement l'action de l'acide hydrochlorique sur l'argent.

La décomposition de l'acide hydrochlorique par l'argent est un fait analogue à celui de la décomposition de l'eau par le fer. L'argent fixe le chlore du gaz acide hydrochlorique comme le fer s'unit à l'oxigène de la vapeur d'eau, et dans les deux cas l'hydrogène est mis en liberté. Cependant à la même température à laquelle ces métaux effectuent ces décompositions, le gaz hydrogène jouit de la propriété de réduire à l'état métallique le chlorure

d'argent et l'oxide de fer, en donnant naissance à de l'acide hydrochlorique et à de l'eau.

Quand on soumet de l'argent à un courant soutenu de gaz acide hydrochlorique, l'hydrogène qui se développe se trouve aussitôt délayé dans une trop grande quantité d'acide hydrochlorique pour réagir sur le chlorure déjà formé; ce gaz est d'ailleurs rapidement entraîné hors de l'appareil par le courant continu de l'acide. Lorsqu'on réduit le chlorure argentique par le gaz hydrogène, c'est l'inverse qui a lieu; l'acide hydrochlorique qui se forme se trouve pour ainsi dire noyé dans le courant du gaz hydrogène, et dès-lors il lui est impossible de réagir sur l'argent déjà réduit. Ainsi, pour attaquer l'argent par le gaz acide hydrochlorique, il faut employer un grand excès de cet acide pour transformer le métal en chlorure; par la même raison, il faut pour réduire le chlorure argentique une proportion d'hydrogène beaucoup plus forte que celle qui serait nécessaire pour faire passer le chlore à l'état d'acide hydrochlorique. Le fait de la décomposition de l'acide hydrochlorique par l'argent une fois établi, les phénomènes qui ont lieu pendant le départ sec s'expliquent pour ainsi dire d'eux-mêmes : l'argile du cément réagit à la faveur de la vapeur d'eau sur le sel marin, il en résulte de l'acide hydrochlorique qui attaque l'argent et le fait passer à l'état de chlorure. Le chlorure argentique en se combinant probablement avec le sel marin, forme un chlorure double qui s'imbibe dans la masse du cément, de manière à laisser la surface de l'argent parfaitement décapée. Cette condition permet à l'acide qui se forme sans cesse d'agir sur le métal jusqu'à ce qu'il ait été totalement transformé en chlorure.

Sur le Sous-Oxide de Plomb;

PAR M. BOUSSINGAULT.

En soumettant à la distillation sèche, l'oxalate plombique, M. Dulong a obtenu un résidu noir, pulvérulent, qu'il a considéré comme un degré d'oxidation du plomb, inférieur à celui qui répond à l'oxide plombique. M. Berzélius pense que le nouvel oxide de M. Dulong se produit toutes les fois que le plomb métallique est exposé à l'action de l'atmosphère. L'existence de ce sous-oxide n'est cependant pas encore admise par tous les chimistes, et je ne sache pas qu'on ait encore déterminé sa composition. Dans des recherches sur les sur-oxides et les sous-oxides, j'ai été naturellement conduit à m'occuper du résidu de la distillation de l'oxalate plombique. Il me paraît résulter des expériences que je vais faire connaître, que, ainsi que M. Dulong l'a annoncé, le résidu est un nouveau degré d'oxidation du plomb.

J'ai préparé le sous-oxide plombique, en décomposant l'oxalate dans une petite cornue de verre. Pour obtenir ce sous-oxide bien pur, il faut entretenir la panse de la cornue au rouge naissant. A une plus haute température, il se produit quelques globules de plomb, et le verre est attaqué; dans cette circonstance, la silice du verre se comporte comme un acide.

Lorsque le dégagement de gaz a complètement cessé, il faut laisser refroidir entièrement la cornue, en évitant l'accès de l'air. On remplit très bien cette condition, en adaptant à la cornue un tube plongeant dans un bain de mercure; si le côté vertical du tube a 28 pouces par

exemple, on n'a jamais à craindre d'absorption, et le refroidissement se fait dans le vide.

Le sous-oxide plombique est d'un gris très foncé, presque noir. Chauffé à une chaleur inférieure à celle de la fusion du plomb, il se change en oxide. Les acides sulfurique, hydrochlorique et acétique, l'attaquent, surtout à l'aide de la chaleur; il se forme de l'oxide plombique qui se combine aux acides, et du plomb métallique est mis à nu.

Délayé avec de l'eau, le sous-oxide se transforme, assez promptement, en oxide fortement carbonaté; pour que l'action ait lieu, il faut le contact de l'air: car sous l'eau et à l'abri de l'atmosphère, le sous-oxide ne subit pas d'altération. Du mercure broyé sous l'eau, avec du sous-oxide plombique, ne s'est pas chargé de plomb; cette expérience semble prouver que le sous-oxide n'est pas, comme quelques personnes le croient un simple mélange de plomb et d'oxide plombique.

Pour déterminer la composition du sous-oxide plombique, j'ai cherché la quantité d'oxigène qui s'y combinait pour le faire passer à l'état d'oxide. A cet effet, le sous-oxide était placé dans un petit vase de cendre d'os, sous la moufle d'un fourneau de coupelle, et chauffé au rouge à peine naissant. Dans deux expériences : 5 grammes de sous-oxide ont donné 5^{gr},18 d'oxide plombique. Or, 5^{gr},18 d'oxide plombique contiennent 0^{gr},36 d'oxigène, et comme l'oxigène qui s'est combiné au sous-oxide pendant la calcination a été 0^{gr},18; il est évident que, dans le sous-oxide, le plomb se trouve uni à une quantité d'oxigène qui est précisément la moitié de celle qui se trouve dans l'oxide.

Ainsi dans le sous-oxide, 100 parties de métal sont combinées à 3,86 d'oxigène; ou bien l'on a 2 équivalens de plomb pour 1 équivalent d'oxigène.

Si l'on fait l'atome de plomb 2589,0, le sous-oxide deviendra $\dot{Pb}$. Ou si, comme l'a fait dernièrement M. Berzélius, on prend 1294,5, on aura $\dot{\underline{Pb}}$.

L'oxalate stanneux, préparé en versant de l'acide oxalique, dans de l'acétate stanneux, a fourni à la distillation, de l'eau, de l'oxide de carbone et de l'acide carbonique, et de l'huile empyreumatique. Le résidu d'un brun clair a été reconnu pour de l'oxide staneux. L'oxalate bismuthique, distillé, a donné de l'eau, de l'acide carbonique, et il est resté dans la cornue du bismuth métallique. On voit que les produits provenant de la distillation sèche de l'oxalate de bismuth, sont semblables à ceux que M. Dulong a obtenus en distillant les oxalates cuivrique, argentique, et mercurique.

Mémoire sur les Oxidations locales et tuberculeuses du Fer;

PAR M. PAYEN.

M. le maire de Grenoble vient de signaler une altération remarquable observée dans les tubes d'une conduite en fonte.

Des exubérances tuberculeuses brunes, verdâtres, légères, graduellement accrues, composées d'oxides de fer impurs, adhérentes çà et là aux parois internes, ont peu à peu obstrué le passage des eaux.

Diverses recherches analytiques entreprises par MM. Gaymard, Vicat, Crozet, Choper, Correze et Breton, sur les gaz contenus dans l'eau avant et après son passage dans la conduite, sur la nature des concrétions et des assemblages, n'ayant pas encore amené d'explication plausible, M. le maire et les ingénieurs précités conjurent toutes les personnes qui s'occupent des sciences et de leurs applications, d'étudier les causes d'un accident si grave et les moyens d'en prévenir le retour.

Cette importante question intéresse non-seulement la ville de Grenoble, mais encore toutes les villes où la distribution des eaux offre une des premières conditions de bien-être et de salubrité publics et toutes les communes rurales dont les champs en culture peuvent être arrosés à l'aide d'aqueducs en fonte (1).

La suite de mes expériences, sur un moyen de prévenir l'oxidation du fer à l'aide d'une propriété générale que j'ai découverte dans les réactions alcalines, me paraît concourir à donner la solution du problème.

Voici un résumé succinct des faits y relatifs :

Toutes les substances solubles donnant à l'eau une réaction alcaline empêchent l'oxidation du fer (2).

La limite de ce pouvoir varie pour les différentes substances et pour chacune d'elles suivant que l'on y ajoute certains sels. Près et au-delà des limites de ce pouvoir,

---

(1) On vient de découvrir l'existence de tubercules dans plusieurs autres conduits en fonte qui ont depuis quelques années remplacé des conduits en plomb.

(2) Telles sont, par exemple, la potasse, la soude, l'ammoniaque et la chaux, les carbonates de potasse, de soude et d'ammoniaque, le borate de soude, le sous-acétate de plomb, etc.

soit que la proportion de la matière alcaline dans le liquide se trouve insuffisante, soit que la présence d'un sel étranger contrebalance son énergie en facilitant les courans électriques, l'oxidation a lieu.

Mais ce qui est fort remarquable, c'est qu'alors tous les points de la superficie du métal sont loin d'être également oxidables; l'influence préservatrice n'est vaincue que par une réaction électro-chimique dans les parties où des solutions de continuité quelquefois imperceptibles ont lieu : ainsi les lignes de fers *fibreux*, et les points où divers corps étrangers séparent les parties du fer, se dessinent souvent en traces d'oxide verdâtre dont le volume augmente graduellement : tout le reste de la superficie conserve très long-temps son aspect métallique. Les points de contact entre une barre et les parois ou encore de deux barres entre elles déterminent le même effet.

Ainsi par exemple, la température étant à 15° cent., une solution saturée de potasse pure étendue de mille fois son volume d'eau, au fond de laquelle plonge un cylindre en fer limé, le préserve long-temps : mais peu à peu l'acide carbonique de l'air diminue la réaction alcaline et quelques points d'oxidation se manifestent, leur volume augmente irrégulièrement; toutefois la plus grande partie de la surface métallique a conservé son éclat même au bout d'un an.

L'eau contenant 0,02 de son volume de solution saturée de carbonate de soude a déterminé à la superficie d'un cylindre en fer des concrétions coniques d'oxide, graduellement augmentées, long-temps brun-verdâtres, acquérant une couleur jaunâtre à leur sommet, tandis que la

base en contact avec le métal reste brun-verdâtre après le même intervalle de temps (le liquide était en contact avec l'air).

La même solution saturée, étendue de 59 parties d'eau, laissée pendant une année en contact dans un tube ouvert, avec des cylindres en fer limés, forma des concrétions d'abord verdâtres, qui peu à peu s'étendirent en serpentant autour des cylindres et prirent par degrés une belle coloration jaune, tandis que le reste de la surface, de *celle même que l'évaporation avait mise hors du liquide*, conserva son état métallique.

Dans les mêmes circonstances l'eau contenant 0,023 de solution saturée de carbonate de soude a complètement préservé le fer d'oxidation.

Une solution saturée de chlorure de sodium (1) à l'abri du contact de l'air n'a développé sur la superficie et notamment aux points de contact entre plusieurs barreaux de fer que quelques exubérances d'oxide verdâtre, tout le reste de la superficie avait conservé son éclat métallique au bout d'une année. Dans une expérience semblable, mais faite avec le contact de l'air, l'oxidation a continué et pris la couleur de la rouille, d'abord dans les parties rapprochées de la superficie.

Une solution saturée à la fois de sel marin et de carbonate de soude a préservé pendant le même temps le fer

---

(1) Le chlorure de sodium en se dissolvant jusqu'à saturation dans l'eau de Seine, a fait éprouver au liquide une contraction égale aux 0,03 de son volume et dégagé 0,015 du même volume des gaz y contenus. La température étant de 15° et la pression 0,75.

de toute oxidation malgré le contact de l'air et la cristallisation d'une partie de chacun des deux sels.

La même solution étendue de 9 volumes d'eau donna lieu à des concrétions d'oxide, mamelonnées.

Cherchant d'après l'expérience précédente les proportions d'eau, de chlorure de sodium et de carbonate de soude qui accélèreraient le plus la formation des concrétions locales d'oxide, j'ai observé qu'une solution saturée à 15° centésimaux de ces deux composés, étendue de 75 fois son volume d'eau de Seine, puis filtrée, détermina en moins d'une minute sur le fer et la fonte le commencement d'oxidation d'abord manifestée par quelques points d'un vert pâle; au bout de dix minutes, les saillies furent très marquées (1).

Si, comme a bien voulu me le conseiller M. Becquerel, l'on augmente la conductibilité dans l'essai précédent, en appliquant à l'aide d'un fil sur le barreau de fer ou sur un morceau de fonte limés, un fragment de charbon bien calciné, les exubérances verdâtres se montrent plus rapidement encore et surtout beaucoup plus nombreuses.

Dans les mêmes solutions faiblement alcalines, mais privées d'air atmosphérique, l'oxidation n'a pas lieu.

Dans celles qui contiennent de l'air atmosphérique

(1) Le chlorure de sodium seul, en petites proportions, dans l'eau, détermine sur le fer limé des oxidations locales qui restent d'autant plus long-temps verdâtres, et préservent d'autant mieux le reste, que le fer est plus éloigné de la superficie du liquide en contact avec l'air, mais ces oxidations ne prennent pas les formes tuberculeuses.

l'oxidation s'arrête lorque l'on prévient l'accès de l'air extérieur.

Lorsque l'accès de l'air est libre, les concrétions le plus rapprochées de la superficie passent à un degré d'oxidation plus avancé, et l'oxidation verdâtre continue à la surface du métal sur les mêmes points et augmente le volume des concrétions (1).

La figure de celles-ci est tantôt irrégulièrement arrondie, tantôt conique et quelquefois ramifiée diversement en bandes sinueuses.

Depuis 4 jours des barreaux de fer et de fonte limés, plongés dans l'eau mise préalablement en contact avec un excès de marbre blanc en poudre lavé, offrent déjà quelques points d'oxidation verdâtre et des flocons de rouille près de la superficie du liquide.

Il résulte des faits précédens et de quelques autres passés sous silence :

1° Que toutes les solutions offrant une faible réaction alcaline peuvent, en préservant le reste, donner lieu à la formation des concrétions locales d'oxide à certains points de la surface du fer immergé (2);

2° Que cette réaction et sa rapidité varient suivant la

---

(1) Dans toutes les expériences qui précèdent faites en vue d'applications à l'industrie, on a employé l'eau de Seine filtrée après son mélange avec la solution alcaline et dépôt du précipité; la température pendant les essais a varié de 15 à 17°, puis entre 20 et 21° pendant le reste de l'année. Plusieurs d'entre elles, répétées avec de l'eau distillée, ont donné les mêmes résultats lorsque les proportions de la substance alcaline, de l'air, etc., ont été rendues égales.

(2) Le fer et la fonte à demi plongés ont encore été préservés par la vapeur mêlée d'air au-dessus d'une faible solution am-

présence et les proportions de l'air, de différens sels, et encore, soit des solutions de continuité entre les parties du métal, soit des points rapprochés de plusieurs morceaux de fer entre eux ou avec d'autres corps;

3° Que les solutions acides déterminent une oxidation uniforme et moins volumineuse; (sur le cuivre, les solutions acides et alcalines produisent une oxidation générale).

On aura donc à craindre les concrétions locales dans les conduits en fer ou en fonte où passeront des eaux très légèrement salées et à faible réaction alcaline. Il faudrait sinon renoncer à l'emploi de ce métal, du moins ménager à des distances peu éloignées des démontages faciles ainsi que l'a proposé M. Gras, ingénieur des mines.

D'ailleurs l'état de grande division et d'écartement des particules de ces concrétions permet de les enlever par un léger frottement ou à l'aide d'un acide faible qui attaque à peine les parties métalliques.

De quelque manière que soit tranchée la difficulté spéciale par les savans ingénieurs à portée de l'étudier, il m'a semblé que ces propriétés générales appartenant à toutes les solutions alcalines offraient, sinon leur concours à la solution d'un problème important, du moins une série nouvelle de réactions électro-chimiques et de limites variables aux altérations particulières d'un métal très oxidable.

---

moniacale (contenant 0,1 d'ammoniaque) durant toutes les variations de température de l'année.

Toutes les concrétions précitées sont formées d'un mélange de protoxide et de peroxide de fer hydraté; la proportion du dernier augmente graduellement.

Note relative à de nouvelles Concrétions artificiellement opérées sur le Fer;

PAR M. PAYEN.

Dans un mémoire, dont MM. Becquerel et Dumas ont vérifié les résultats, j'ai dernièrement fait connaître un mode de formation du protoxide et du peroxide de fer en concrétions tuberculeuses, sur le fer conservé à l'état métallique dans tous les points de sa superficie non en contact avec les concrétions.

Des réactions plus complexes dérivant des mêmes principes, donnent lieu à une autre sorte de concrétions locales que mes recherches appuyées sur la théorie électro-chimique et les propriétés des solutions alcalines, m'ont conduit à découvrir.

Un cylindre en fer doux étiré fut limé puis tenu immergé pendant un an, en vase clos, dans une solution de sous-acétate de plomb et par conséquent sous l'influence d'une réaction alcaline : d'abord préservé de toute oxidation, il s'est ensuite peu à peu garni en plusieurs points, et sur une ligne parallèle à l'axe (sens de l'étirage qui prolonge ainsi les solutions de continuité, etc.) d'excroissances grisâtres, spongieuses; tout le reste de la surface du fer avait gardé l'aspect primitif.

Les concrétions offraient l'apparence et la ductilité du plomb en particules ténues réunies sous la forme d'*éponge métallique*.

Un léger frottement suffisait pour les unir et leur donner le brillant de ce métal.

Aplaties sous une faible pression et chauffées dans un tube sans le contact de l'air, elles étaient fondues, puis se congelaient par le refroidissement en un culot possédant toutes les propriétés du plomb.

Le liquide d'immersion était resté limpide, incolore, pendant toute l'année; mis ensuite en contact avec l'air, il se colora promptement en brun jaunâtre de plus en plus foncé; il possédait encore une légère réaction alcaline; le fer et le plomb avaient conservé leurs caractères précités.

Une partie du liquide traité par l'acide sulfurique laissa dégager de l'acide acétique.

Une autre portion donna par un sulfate soluble un précipité de sulfate de plomb, puis la solution surnageante présenta les propriétés des sels de fer.

Le tube renfermant la solution et le fer immergé contenait donc alors évidemment en présence, à la fois:

1° Du sous-acétate de plomb.
2° Du fer métallique.
3° Du plomb concrétionné.
4° De l'acétate de fer en partie passé à l'état de peracétate.

Il me semble résulter des faits précédens que, sous l'influence électro-chimique, dans les points où des solutions de continuité et les corps étrangers forment des élémens de pile, le fer s'oxide aux dépens de l'oxide de plomb, ce dernier métal revivifié s'agglomère en concrétions aux mêmes points, tandis que l'oxide de fer uni avec son équivalent en acide acétique, se répand dans le liquide.

Les mêmes réactions ayant continuellement lieu augmentent le volume des concrétions, tandis que la réaction alcaline du sous-acétate de plomb non encore décomposé, préserve d'oxidation le reste de la surface du fer et maintient ainsi son éclat métallique.

Sur une Combinaison du Phosphore avec l'Azote;

PAR M. HENRI ROSE.

Davy est le premier qui ait parlé des combinaisons du chloride et du chlorure de phosphore avec l'ammoniaque, et qui ait décrit leurs propriétés. Il a trouvé qu'en chauffant ces deux composés, à l'abri du contact de l'air, non-seulement jusqu'au rouge, mais même jusqu'à une chaleur blanche, ils ne laissaient dégager aucun gaz, ne se volatilisaient ni ne se décomposaient; et que l'action de cette haute température ne faisait que séparer une partie du phosphore du chloro-phosphure d'ammoniaque. Il annonça ensuite que l'hydrate de potasse fondant pouvait seul décomposer ces produits, en dégageant de l'ammoniaque, et qu'alors, en ajoutant de l'acide sulfurique à la potasse, de l'acide hydochlorique était mis en liberté.

Il est vraisemblable que Davy n'a opéré que sur de très petites quantités de ces composés; et s'il est bien singulier qu'il leur ait attribué des propriétés aussi inexactes, il n'est pas moins étonnant que depuis vingt-

trois ans on n'ait pas rectifié les résultats fautifs de Davy, et qu'ils aient passé dans tous les traités de chimie, même après que plusieurs chimistes se sont occupés de ce sujet.

J'ai fait, il y a quelque temps, l'analyse du chloro-phosphure et du chlorido-phosphure d'ammoniaque. J'ai trouvé que le premier de ces composés, s'il est complètement saturé d'ammoniaque, a toujours la même composition, qui consiste en un atome du chlorure et cinq atomes d'ammoniaque; mais que le chloride n'était point aussi constant. J'ai fait connaître les propriétés de ces combinaisons qui s'éloignaient en partie de celles que leur avaient assignées d'autres chimistes, mais je n'ai point parlé des phénomènes singuliers que présentent ces corps, lorsqu'on les soumet à une haute température à l'abri du contact de l'air. C'est là le sujet principal de ce Mémoire.

Je me suis surtout occupé des substances auxquelles donne naissance la décomposition du chloro-phosphure, puisque, comme je viens de le dire, on l'obtient toujours constant dans sa composition, quel que soit le procédé qu'on emploie pour le préparer, et que le chloride ne présente point cet avantage.

Si l'on sature de gaz ammoniaque sec du chlorure de phosphore liquide privé du phosphore en excès par des distillations réitérées, il se développe une chaleur considérable, et le résultat de la combinaison est un corps blanc parsemé cependant de taches brunâtres, qui sont produites par du phosphore libre. Je les avais attribuées à du phosphore libre qui peut se trouver contenu dans le chlorure de phosphore. Mais plus tard, je me suis

convaincu qu'elles sont dues à l'élévation de température qui a lieu pendant la combinaison. En faisant passer très lentement l'ammoniaque sur le chlorure de phosphore et en le refroidissant au moyen d'un mélange frigorifique, le chloro-phosphure d'ammoniaque est parfaitement blanc et sans taches brunâtres.

Ce n'est qu'à l'orifice du tube de verre d'où se rend le gaz ammoniaque pour passer sur le chlorure de phosphore, là où le refroidissement se fait le moins sentir, que l'on trouve d'ordinaire une petite partie de la combinaison mêlée de flocons brunâtres.

Ce composé lorsqu'il est bien blanc se dissout dans l'eau, lentement il est vrai, mais complètement. Sa composition est telle, qu'en prenant de l'eau il donne du phosphite neutre d'ammoniaque et de l'hydrochlorate de cette base. Celui qui a des taches brunâtres ne se dissout pas complètement dans l'eau, parce que, pendant que l'on chauffe, il se sépare de l'hydrochlorate d'ammoniaque et du phosphore en petite quantité; il se forme aussi quelque peu d'une matière blanche insoluble dans l'eau dont je vais parler avec plus de détail.

Si l'on chauffe le chloro-phosphure d'ammoniaque au contact de l'air, la plus grande partie de la masse se volatilise. Toute la partie qui s'est sublimée est, à l'exception d'une très petite quantité de phosphore, complètement soluble dans l'eau. C'est de l'hydrochlorate d'ammoniaque.

La portion qui ne s'est point sublimée est insoluble dans l'eau. Elle possède ordinairement une couleur d'un brun rougeâtre, mais qu'elle ne conserve qu'à la température ordinaire; lorsqu'on la chauffe, elle de-

vient blanche, et reprend sa couleur primitive en se refroidissant. C'est une anomalie; il y a beaucoup de corps qui sont blancs à la température ordinaire, tels que l'oxide de zinc, l'acide titanique, etc., qui lorsqu'on les chauffe prennent une couleur jaune ou toute autre couleur. Je ne sache pas cependant qu'il y ait des corps colorés que la chaleur rende blancs.

La substance non volatile qui reste lorsqu'on a chauffé le chloro-phosphure d'ammoniaque, n'en est qu'une petite partie. Outre du phosphore, elle contient encore souvent du chlore; car, en la faisant fondre avec de l'hydrate de potasse, ce qui la rend soluble dans l'eau, on obtient un précipité de chlorure d'argent, si l'on versé du nitrate de ce métal dans la dissolution préalablement sursaturée d'acide nitrique.

Le corps ainsi préparé n'est pas pur; car la couleur brunâtre ne lui est pas particulière. On l'obtient à l'état de pureté en faisant rougir du chloro-phosphure d'ammoniaque récemment préparé, en ayant soin d'empêcher tout accès à l'air. On y parvient en plaçant la substance dans un tube de verre fort et peu fusible, et d'un diamètre assez grand. On l'échauffe avec précaution sur un bon feu de charbon pendant qu'on y fait passer un courant d'acide carbonique desséché sur du chlorure de calcium. Il faut pousser l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs d'hydrochlorate d'ammoniaque, ce qui demande assez de temps lorsqu'on opère sur de grandes quantités. Si l'on a le soin d'ôter tout accès à l'air, de n'échauffer le tube que lorsqu'il est plein d'acide carbonique, et de ne cesser d'y faire passer le courant d'acide carbonique que lorsque

l'appareil est complètement refroidi, on obtient un produit parfaitement pur.

Cette combinaison nouvelle refroidie est de couleur blanche. Si on la prépare avec le soin convenable, avec un chloro-phosphure d'ammoniaque qu'on a conservé long-temps, il suffit que ce dernier ait pu absorber quelques traces d'humidité pour que le produit qu'il fournit ait une teinte rougeâtre; mais il devient blanc en le chauffant. Cette couleur rougeâtre ne provient point d'une petite quantité d'oxide de phosphore; car la substance rouge traitée par le gaz hydrogène se comporte exactement comme celle qui est blanche, sans qu'il se forme la plus petite quantité d'eau.

En chauffant le produit, il se dégage, outre de l'hydrochlorate d'ammoniaque, de la vapeur de phosphore, de l'ammoniaque et de l'hydrogène.

La substance nouvelle à l'état de pureté, se présente sous forme de poudre très légère. Bien que formée de corps très volatils, elle reste fixe et infusible, du moins lorsqu'on l'expose à une chaleur rouge assez intense en excluant tout accès à l'air. Si on l'expose à l'air ou à l'humidité qu'il renferme, pendant qu'on la chauffe dans un creuset de platine, elle répand des vapeurs blanches d'acide phosphorique, s'oxide lentement et sans flamme en se changeant en acide phosphorique; il se dégage des vapeurs acides tant que l'on continue à chauffer le creuset. Si l'on fait l'expérience dans un creuset de platine, il en est très endommagé.

La propriété la plus remarquable de la substance, outre sa fixité au feu, est sa grande indifférence pour les plus puissans réactifs. Elle est insoluble dans l'eau

et dans presque tous les acides. L'acide nitrique d'une concentration ordinaire ne l'attaque que très faiblement. L'acide nitrique fumant en agissant long-temps sur elle en convertit une petite partie en acide phosphorique, laquelle, saturée par un alcali, a donné avec le nitrate d'argent un précipité jaune. Ainsi, l'oxidation de la substance ne produit que de l'acide phosphorique ordinaire.

Elle n'est pas soluble dans l'acide sulfurique dilué : néanmoins, l'acide concentré la dissout avec dégagement d'acide sulfureux. La dissolution contient de l'acide phosphorique.

L'acide muriatique est également sans action sur cette substance, même par une ébullition long-temps prolongée. En la soumettant à un courant de gaz hydrochlorique desséché sur du chlorure de calcium, elle n'est point attaquée, même à l'aide de la chaleur rouge. Si la substance n'est point parfaitement sèche, il se forme un sublimé, mais très insignifiant, de sel ammoniac.

Le chlore dans les mêmes circonstances ne l'attaque pas non plus.

Le soufre ne l'altère pas. Fondu avec elle, on peut l'en séparer par distillation sans la décomposer visiblement.

Sa préparation indique déjà que l'acide carbonique ne la décompose pas à une haute température. L'ammoniaque n'a pas plus d'action sur cette substance.

Elle est complètement insoluble dans les dissolutions des alcalis, même à la température de l'ébullition, et lorsque ces dissolutions sont très concentrées. L'am-

moniaque, l'hydrate de potasse liquide sont sans aucune action sur elle. Une longue ébullition en dégage des traces d'ammoniaque, mais il n'en résulte point de dissolution.

Mêlée avec de l'hydrate de potasse solide et fondue avec lui, elle se décompose facilement : il se dégage beaucoup de gaz ammoniaque, et, dès que le dégagement a cessé, le résidu se dissout dans l'eau. La dissolution saturée d'acide nitrique, précipite en jaune par le nitrate d'argent : en sursaturant d'acide nitrique, on n'a point de précipité de chlorure d'argent, si la matière a été préparée avec soin.

Dans l'action de l'hydrate de potasse sur cette substance, on remarque parfois un dégagement de lumière. On l'observe toujours si on la fond avec de l'hydrate de baryte. L'incandescence est très vive ; cependant ce n'est que lorsqu'une partie de l'eau s'est volatilisée, et qu'il s'est formé le premier hydrate de baryte.

Elle est aussi décomposée lorsqu'on la chauffe au contact de l'air avec les carbonates alcalins. Il se forme du phosphate de l'alcali, l'acide carbonique se dégage et le résidu se dissout entièrement dans l'eau.

Chauffée avec les nitrates, elle détone souvent avec force comme les autres matières oxidables. Cette propriété et celle d'être attaquée par les hydrates des bases puissantes la distinguent de plusieurs corps oxidés difficiles à décomposer.

L'action du gaz hydrogène sec sur cette substance à une haute température est très remarquable. Si l'on fait passer le gaz sur la substance portée au rouge, elle se

change peu à peu en phosphore, dont une partie passe en vapeur avec le gaz, et dont l'autre se condense dans les parties plus froides de l'appareil. Sa couleur est tantôt brunâtre et tantôt jaune. Il n'y a point formation d'eau, si la substance a été préalablement desséchée sur l'acide sulfurique. Si l'on reçoit le gaz qui a passé sur cette matière dans de l'eau, il y porte avec des flocons de phosphore, de l'ammoniaque, qu'on peut facilement reconnaître avec les réactifs ordinaires.

Sous l'influence d'une haute température, l'hydrogène sulfuré décompose la substance. Nous parlerons plus tard du genre d'altération qu'il lui fait éprouver.

Il résulte de l'examen de ces réactions diverses que 1° Elle ne contient point de chlore lorsqu'elle a été bien préparée ;

2° Qu'elle doit contenir du phosphore et de l'azote.

L'indifférence de cette substance pour la plupart des réactifs de la voie humide, doit conduire à penser qu'elle est un corps oxidé. Tout au contraire, sa décomposition par l'hydrogène, sans production d'eau, indique qu'elle ne renferme pas d'oxigène, qui, dans la préparation de la substance au moyen du chloro-phosphure d'ammoniaque, aurait pu se combiner avec elle par suite de l'accès qu'on aurait pu laisser à l'air en opérant.

Pour savoir si elle ne contient que du phosphore et de l'azote et point d'hydrogène, je l'ai mêlée avec de l'oxide de cuivre et fait rougir le mélange. L'eau qui s'est formée a été reçue dans un tube plein de chlorure de calcium. Avant de chauffer, on avait pompé l'air du tube contenant le mélange, avec la petite pompe à air de Gay-Lussac. La quantité d'eau obtenue était si minime que je dois

l'attribuer à l'humidité qui probablement n'avait pas entièrement été enlevée au mélange.

Quatre expériences m'ont donné 0,69; 0,65; 1,25 et 0,23 pour cent d'hydrogène. Le résultat de la 3[e] est évidemment très inexact; cela vient de ce que le tube s'est fendu pendant que je le chauffais. Cette quantité d'hydrogène est à mon avis trop petite pour qu'on puisse la faire entrer dans la composition de la substance qui nous occupe.

Ainsi donc, elle ne se compose que de phosphore et d'azote. J'ai long-temps hésité à la regarder comme du phosphure d'azote à cause du défaut d'analogie qu'elle présente avec les autres combinaisons connues de l'azote, telles que le chlorure et l'iodure.

Analyse de l'azoture de phosphore (1).

La détermination de l'azote m'a présenté de si grandes difficultés, que j'ai préféré en apprécier la quantité par la perte obtenue après l'évaluation du phosphore. Ce dernier corps, au contraire, a été facilement déterminé en mêlant l'azoture bien sec avec une quantité connue d'oxide de plomb récemment calciné et l'arrosant d'acide nitrique, en évaporant à siccité et calcinant fortement; on a déduit du poids du résidu la quantité de phosphore.

Trois analyses ont donné pour moyenne 52,68 p. c. de phosphore.

En admettant que la perte soit de l'azote, l'azoture de phosphore sera représenté par $P + 2N$: 100 parties

(1) Nous donnons le reste du mémoire sous forme d'extrait.

d'un tel composé donneraient par la théorie : 52,56 de phosphore et 47,44 d'azote.

L'analyse d'un autre azoture qui n'avait pas été conservé à l'abri de l'humidité de l'air, a donné 50,83 p. c. de phosphore.

En le traitant par l'oxide de cuivre comme une matière organique dont on veut déterminer l'azote, la chaleur n'a point été suffisante pour donner tout l'azote de l'azoture. Une expérience faite avec un tube très dur à fondre, après avoir purgé le mélange d'humidité au moyen de la petite pompe à air, et ajouté du cuivre métallique à l'oxide de cuivre pour empêcher la production d'oxide d'azote, a donné en azote plus de 40 p. c. du poids de la substance employée : mais en tenant le mélange à une chaleur rouge pendant plusieurs heures, le volume de l'azote n'a pas cessé d'augmenter, et le tube s'est brisé comme les autres fois en se refroidissant.

En remplaçant l'oxide de cuivre par celui de plomb, on n'a pas pu éviter non plus la fracture du tube.

Un mélange d'oxide et de chlorure de plomb placé avec la substance dans une petite cornue de verre dur, n'a donné que depuis 30 jusqu'à 40 p. c. d'azote. L'incertitude de ces diverses méthodes a obligé de se contenter de l'analyse par perte de poids.

Action des bases puissantes hydratées sur l'azoture de phosphore.

M. Rose se sert de la propriété que possèdent les hydrates de potasse ou de baryte, de convertir l'azoture en ammoniaque et en acide phosphorique, pour déterminer l'azote que renferme ce composé binaire.

Après avoir essayé plusieurs procédés, il s'arrête à

celui-ci dont les résultats lui ont paru très satisfaisans. Il mêle un poids connu d'azoture avec de l'hydrate de baryte, place le mélange dans une petite cornue de verre épais et réfractaire, et recouvre le mélange d'hydrate de baryte pour que la petite quantité d'air de la cornue ne puisse agir sur l'azoture dans la calcination qui doit suivre. Le col de la cornue est effilé, et va plonger d'un demi-pouce à travers un bouchon dans un petit flacon à moitié plein d'eau, lequel communique hermétiquement avec un autre flacon contenant de l'acide hydro-chlorique. Après qu'on s'est bien assuré que l'eau a entraîné de la cornue les dernières traces d'ammoniaque, on ferme à la lampe le col de la cornue; une absorption fait alors entrer de l'acide hydrochlorique dans le premier flacon, et sature ainsi l'ammoniaque tant liquide que gazeuse qu'il renfermait. Lorsque les nuages blancs se sont entièrement dissous, on réunit les liquides des deux flacons, et on y ajoute du chloride de platine en excès. On évapore lentement au bain-marie jusqu'à siccité, puis on arrose le résidu d'alcool absolu auquel on a ajouté un peu d'éther, parce que le sel double formé par le chloride de platine et l'hydrochlorate d'ammoniaque, d'après l'observation de M. Rose, paraît moins soluble dans ce mélange que dans l'alcool pur. On a ensuite lavé sur un filtre avec le même mélange d'alcool et d'éther, puis, calciné le résidu avec son filtre afin d'éviter la perte du platine qui est souvent entraîné par les divers produits volatils qui se dégagent dans cette opération. Deux analyses qui méritent toute confiance ont donné 35,38 et 34,97 pour cent d'azote dans l'azoture.

On voit clairement d'après ces analyses que lorsqu'on traite l'azoture par l'hydrate de baryte, il n'y a que les $\frac{3}{4}$ de son azote qui soient changés en ammoniaque.

On a cherché à déterminer le volume des gaz autres que l'ammoniaque qui se développent en chauffant l'azoture avec le premier hydrate de baryte, mais, malgré toutes les précautions qu'on a prises, on n'a pu empêcher le tube de se briser; néanmoins il a été possible de déterminer le rapport des volumes des gaz composans. Le mélange gazeux après avoir été privé d'ammoniaque en passant dans de l'eau et brûlé avec de l'oxigène, a donné un résidu qui n'était composé que de l'excès d'oxigène et d'azote. Deux expériences ont donné sensiblement des volumes égaux d'hydrogène et d'azote. On a en effet obtenu d'un volume de 9,5 du gaz à analyser, 4,83 volumes d'hydrogène et 4,67 vol. d'azote. La seconde donna pour 18 vol. de gaz, 9,5 vol. d'hydrogène, et par conséquent 8,5 vol. d'azote. Il suit de là que dans la réaction de l'hydrate de baryte sur l'azoture, il se dégage le 1/4 de son azote, parce qu'il n'y a pas assez d'eau pour que son hydrogène convertisse tout l'azote en ammoniaque. Ainsi pour deux atomes d'azoture de phosphore la décomposition est la suivante :

2 at. azoture de phosphore.. $2P + 4N$
et 5 at. d'eau .... $5O + 10H$,

donnent :

$$(2P + 5O) + (3N + 9H) + N + H,$$

C'est-à-dire, que tout le phosphore des deux atomes

d'azoture se change en acide phosphorique, et les 3/4 de l'azote en ammoniaque, tandis que le 1/4 se dégage mêlé avec un volume égal de gaz hydrogène.

Décomposition de l'azoture de phosphore par l'hydrogène sulfuré.

Si l'on fait passer du gaz hydrogène sulfuré sec sur de l'azoture pur, ce dernier se décompose et se volatilise entièrement : il faut pour cela une chaleur rouge. Il se dégage une vapeur blanche qui se dépose contre les parties froides du verre, sous forme d'une poudre agglomérée et plutôt jaunâtre que blanche. Le courant du gaz en entraîne une partie avec lui. Cette masse est pyrophorique, du moins dans les jours chauds de l'été. Elle brûle alors avec une flamme vive et blanche sans odeur sulfureuse et en laissant un résidu d'acide phosphorique. Lorsque cette substance reste long-temps exposée à l'air elle prend une odeur sulfurée. Mise en contact avec l'eau, elle la rend laiteuse et lui donne une odeur sulfureuse; avec le temps et à l'abri du contact de l'air, il se dépose du soufre de la liqueur. Celle qui surnage sent fortement l'hydrogène sulfuré, rougit le papier de tournesol, et n'est point troublée par le chlorure de barium; mais en sursaturant d'ammoniaque, il se précipite du phosphate de baryte en abondance. L'ammoniaque ne dissout point la substance; l'acide hydrochlorique non plus. L'acide nitrique fumant l'oxide vivement; la dissolution se fait tantôt complètement, tantôt avec un dépôt de soufre : outre de l'acide phosphorique il s'y forme de l'acide sulfurique. L'acide

nitrique faible la décompose même à froid. Elle s'enflamme avec vivacité dans une atmosphère de cet acide fumant.

La dissolution de potasse lui fait répandre une odeur d'ammoniaque ; à chaud, elle la dissout complètement.

Plusieurs analyses de cette matière n'ont pas donné de résultats concordans, surtout dans la détermination du soufre. Cela tient à ce qu'on a opéré sur de trop petites quantités. Aussi on a dû chercher à en obtenir de plus grandes quantités, et pour cela on a d'abord étudié plus particulièrement la composition du chloro-phosphure d'ammoniaque, et les phénomènes qu'on observe lorsqu'on l'expose à une haute température.

De la formation de l'azoture de phosphore, au moyen du chloro-phosphure d'ammoniaque.

On a déjà dit qu'en chauffant ce dernier corps à l'abri de l'air, il se dégageait, outre de l'hydrochlorate d'ammoniaque, des vapeurs de phosphore, du gaz ammoniac et de l'hydrogène.

On peut connaître facilement la quantité de sel ammoniac qui se forme, puisqu'elle résulte de tout le chlore du sel employé. Pour avoir le rapport dans lequel s'y trouvent les autres corps, on a cherché à déterminer la quantité d'azoture de phosphore que fournit un poids donné de chlorophosphure. Après avoir bien chauffé une quantité connue de ce sel pour en expulser le sel ammoniac tout en y faisant passer un courant d'acide carbonique sec, on a trouvé d'après la moyenne de six expériences, que 100 parties de chloro-phosphure

donnent 21,27 parties d'azoture de phosphore. Mais ces 21,27 parties renferment 11,18 de phosphore tandis que le sel en contient 14,05 p. cent. Or, ces deux nombres sont dans le rapport de 4 à 5. Donc, 5 atômes simples de chlorophosphure donnent 4 atômes d'azoture de phosphore. Voici comment on peut expliquer la décomposition du chlorophosphure :

5 at. de chlorophosphure = 5 P + 15 Cl + 25 N + 75 H

donnent :

En azoture de phosphore.	4 P		+ 8 N
sel ammoniac........		15 Cl +	15 N + 60 H
ammoniaque........			2 N + 6 H
vapeur de phosphore.	1 P		
hydrogène.........			9 H

En comparant le poids atomique de l'azoture et du chlorophosphure, il est facile de voir que les quantités d'ammoniaque et d'hydrogène, telles qu'on vient de les donner, sont exactes. 5 atômes de l'azoture pèsent 6981,585, et 4 atômes du chlorophosphure pèsent 1492,764; le rapport de ces nombres est :: 100 : 21,38; ce dernier nombre s'accorde parfaitement avec la quantité d'azoture de phosphore que fournissent 100 parties de chlorophosphure d'ammoniaque.

Le brômure de phosphore liquide, traité par le gaz ammoniaque sec, donne lieu aux mêmes phénomènes que le chlorophosphure. Il y a aussi dégagement de chaleur et production d'une matière blanche pulvérulente. Si, dans la préparation de ce brômophosphure, on évite l'élévation de température, il se dissout complètement dans l'eau, mais lentement. La dissolution contient de l'acide

phosphoreux et de l'hydrobrômate d'ammoniaque. Il s'ensuit que ce nouveau corps doit avoir une composition analogue à celle du chlorophosphure d'ammoniaque, et qu'il renferme 1 atôme de brômure de phosphore et 5 atômes d'ammoniaque.

1,628 grm. de brômophosphure soumis à l'ébullition dans du carbonate de potasse, s'y sont dissous : on a évaporé à siccité, repris par l'eau sursaturée d'acide nitrique et décomposé par le nitrate d'argent : on a obtenu 2,594 grm. de brômure de ce métal. Ce composé contient donc 66,90 de brôme. Une combinaison que l'on calculerait d'après la formule $\underline{P}\,\underline{Br}^3 + 5\,\underline{N}\,\underline{H}^3$, contiendrait en 100 parties :

Brôme.........	66,71
Phosphore......	8,92
Ammoniaque....	24,37
	100

Si l'on fait rougir le brômophosphure dans une atmosphère d'acide carbonique, etc., il se change en azoture de phosphore; il se dégage de l'hydrobrômate d'ammoniaque, du gaz ammoniaque, de la vapeur de phosphore et de l'hydrogène.

Deux analyses ont donné 13,81 et 13,24 pour cent d'azoture de phosphore. Puisque 5 atômes simples de brômophosphure d'ammoniaque pèsent 10998,960, ce nombre est à quatre fois celui de l'atôme de l'azoture de phosphore, comme 100 : 13, 57. On voit donc que la décomposition de ce sel se fait comme celle du chlorophosphure.

On n'obtient pas le brômure de phosphore en mettant du brôme en contact avec du phosphore en morceaux : l'action est si vive, même avec un très petit morceau de phosphore, que tout est projeté hors du vase. Mais on peut s'en procurer beaucoup et sans danger, en prenant un vase à large ouverture fermant avec un bouchon de verre, dans lequel on met d'abord du brôme, puis, des tubes fermés par une de leurs extrémités et remplis de phosphore sec. Avec le temps, les vapeurs de brôme, en se combinant au phosphore, donnent du brômure de phosphore, si ce dernier est en excès; en quelques semaines on peut en avoir une assez grande quantité. Le brômure de phosphore est ensuite distillé à plusieurs reprises afin de le priver de tout le phosphore qu'il retient en dissolution.

(*Poggendorff's Ann.*, 1833, nº 7.)

Considérations sur l'Influence de l'Oxigène dans la Coloration des Produits organiques, et sur l'Action de l'Acide sulfureux comme Agent décolorant;

Par F. Kuhlmann.

Si les espèces colorantes sont, parmi les principes immédiats organiques, de ceux qui ont le plus fixé l'attention des chimistes, c'est que leur étude présentait deux points de vue d'un intérêt également puissant, celui d'éclaircir la théorie chimique, si peu satisfaisante

encore sous ce rapport, et celui de perfectionner les procédés de teinture qui ont une si grande influence sur notre prospérité industrielle et commerciale.

L'étude des matières tinctoriales est digne, à bien juste titre, de l'attention dont elle a été l'objet; un grand nombre de ces matières sont devenues d'une consommation tellement grande, que leur production constitue aujourd'hui une ressource principale pour l'agriculture dans beaucoup de contrées, et que d'autres sont devenues des élémens puissans de richesses pour nos relations maritimes. Nous voyons toutefois avec regret que les nombreuses recherches qui ont été faites, en fournissant des documens analytiques précieux sur quelques unes de ces matières, n'ont encore amené que peu de modifications dans les procédés de teinture; que les résultats de ces recherches sont restés comme des faits curieux consignés dans les traités scientifiques, et que leur influence sur les procédés pratiques n'a encore été que bien légère. A peine pourrions-nous citer un procédé né sous l'empirisme qui se soit modifié par suite de recherches scientifiques. En effet, les chimistes les plus habiles se sont occupés de l'analyse de l'indigo, de la cochenille, de la garance, des bois colorans de Campêche, de Brésil, etc.; et cependant, est-il un seul des procédés de teinture où l'on fait emploi de ces matières tinctoriales qui ait été perfectionné en vue des renseignemens théoriques fournis par ces nombreux travaux? Toutefois, nous devons en convenir, les procédés de teinture tendent à se simplifier; mais c'est là moins le résultat de l'étude des principes immédiats tinctoriaux que celui de la marche progessive et générale des con-

naissances chimiques, qui nous portent à écarter des opérations manufacturières l'emploi de produits reconnus inutiles, souvent même nuisibles. C'est à ce résultat général des progrès de la chimie, que nous devons de voir la thérapeutique débarrassée d'une foule de compositions plus ou moins bizarres, et même d'un emploi dangereux; mais, dans l'art de guérir, l'on a su en outre mettre quelquefois à profit les agens actifs séparés par l'analyse, tandis qu'en teinture, soit parce que les procédés d'extraction des principes colorans sont trop compliqués et trop coûteux, soit que ces matières ne se trouvent plus, après leur isolement, dans les mêmes conditions que lorsqu'elles étaient renfermées dans les plantes ou les animaux qui les ont produites, aucune n'a pu encore être utilisée dans son état d'isolement.

Une cause principale s'oppose à tout perfectionnement des procédés de teinture; c'est que nos opinions ne sont pas suffisamment arrêtées sur la théorie de la fixation des couleurs et de leur développement. Je dis de leur développement, car quiconque a un peu étudié les matières colorantes, doit avoir observé que le développement des couleurs dans la teinture est subordonné à diverses circonstances qui en modifient plus ou moins les nuances, et que telle matière tinctoriale, qui semblait entièrement privée de matière colorante, fournit à la teinture les couleurs les plus riches et les plus variées. En effet, la racine de la garance contient-elle la couleur rouge si éclatante qui est fixée sur les tissus par les opérations nombreuses des huilages et du mordant? La couleur rouge fournie par la garance n'est-elle pas le résultat de la modification des principes contenus dans cette

racine en présence des agens physiques et chimiques sous l'influence desquels la teinture a lieu? Cette opinion ne peut plus laisser de doute lorsqu'on voit la couleur de la garance varier selon la nature des mordans; jaune d'abord, elle devient rouge avec les sels d'alumine et violette avec les sels de fer. Si l'on fait agir de l'éther sur du coton teint en rouge d'Andrinople et sur du coton teint en violet au moyen du mordant de fer, l'on obtiendra, par la dissolution d'une partie de la couleur, un liquide coloré en jaune dans l'un et dans l'autre cas : ce liquide, mis en contact avec le sel d'alumine ou avec le sel de fer, ne donnera ni le rouge ni le violet qui avaient été fixés sur le coton; cependant les mêmes élémens sont en présence, mais ils ne se trouvent plus dans les mêmes circonstances que dans la teinture.

La couleur de la garance, jaune dans la racine, se modifie donc selon les agens en contact desquels elle est mise et les circonstances dans lesquelles ce contact a lieu; ou, en d'autres termes, selon l'agent chimique avec lequel elle entre plus ou moins facilement en combinaison.

Les mêmes phénomènes ne se présentent-ils pas pour la plupart des matières tinctoriales? La cochenille, fixée par quelques sels acides, donne des couleurs écarlates; avec l'alun, qui est aussi un sel à réaction acide, elle donne une couleur cramoisie. L'acide borique agit sur les couleurs de la cochenille, du bois de Campêche et du bois de Brésil, comme un oxide alcalin. Le peroxide d'étain, quoique combiné avec un excès de potasse, agit sur la couleur du campêche comme un acide, tandis qu'un sel de protoxide d'étain, avec réaction acide, donne,

avec cette matière tinctoriale, des couleurs analogues à celles fournies par les bases alcalines.

Le bois de Brésil, d'un jaune orange, donne, avec l'eau, des dissolutions d'abord rouges, puis oranges; sa couleur, fixée par l'alun ou la chaux, donne des couleurs cramoisies ou vineuses ; par le perchlorure d'étain, elle devient d'un rouge vif un peu orange.

Le bois de Campêche, orange au centre des bûches, devient violet au contact de l'air et de l'eau ; il donne dans la teinture de l'orange, sous l'influence des acides, du violet avec l'alun, et du bleu par la combinaison de sa couleur avec le deutoxide de cuivre. L'on est donc inévitablement conduit à reconnaître que les couleurs sont, pour la plupart, le résultat de combinaisons chimiques plus ou moins stables ; que la matière tinctoriale, le plus souvent, ne contient pas toute formée la couleur qu'elle fournit dans les opérations de teinture.

Si, poussant nos investigations plus loin, nous considérons avec quelle facilité les couleurs se modifient ; si nous voyons la couleur écarlate de cochenille altérée par l'eau bouillante ; si nous remarquons que les couleurs de garance, appliquées au moyen de l'apprêt huileux, ne résistent pas, à beaucoup près, autant aux acides immédiatement après la teinture qu'après les opérations d'avivage et de rosage, nous sommes conduits à penser que, le plus souvent, le principe colorant d'une matière tinctoriale ne saurait être soumis aux diverses réactions nécessaires pour l'isoler totalement, sans subir lui-même des modifications plus ou moins grandes qui peuvent expliquer le non succès de quelques tentatives faites pour employer ces matières colorantes, isolées

dans la teinture. Ce n'est pas par l'isolement du principe déjà modifié que nous parviendrons à un prompt perfectionnement des procédés de teinture, mais par une étude approfondie des modifications que peut subir la couleur telle qu'elle existe dans la matière tinctoriale. C'est donc sur l'état primitif ou normal des principes tinctoriaux dans les plantes elles-mêmes ou dans les animaux, que j'ai cru devoir porter mon attention; la connaissance des modifications que ces principes éprouvent par l'action de l'air, de l'eau, des divers agens chimiques, peut seule nous conduire à une explication satisfaisante des phénomènes si variés de la teinture.

J'ai été conduit dans cette voie d'expérimentation par quelques faits détachés observés avant moi, et des résultats qui me sont personnels.

Depuis les belles recherches de MM. Chevreul, Berzélius et Liebig, la théorie de la teinture d'indigo ne saurait plus laisser aucun doute. L'indigo arrive dans un état de décoloration complet par le contact de corps assez avides d'oxigène pour lui en enlever une partie.

Dans la teinture, les tissus sont plongés dans une dissolution d'indigo décoloré et ensuite exposés à l'air. L'indigo absorbe au contact de l'air l'oxigène qui lui avait été enlevé, par là il devient insoluble dans l'eau et reprend sa couleur bleue. Le tissu en contact duquel cette réaction a eu lieu, se trouve ainsi uniformément teint en bleu. Cette explication très satisfaisante s'applique également aux cuves froides, au protoxide de fer, à celles que l'on pourrait monter avec le protoxide d'étain et avec le sulfure d'arsenic dissous par un alcali.

Quant aux cuves chaudes, la cuve d'Inde, par exem-

ple, la désoxigénation paraît due à une réaction plus compliquée, qu'il est cependant facile de comprendre par la nécessité de la présence de l'oxigène pour développer avec activité une fermentation dans les matières organiques mises en présence; je pense que, surtout pour les cuves au pastel et à l'urine, il peut y avoir aussi formation d'un peu d'hydrosulfate d'ammoniaque qui agirait par sa propriété désoxigénante.

M. Chevreul, dans son analyse du bois de Campêche, après avoir remarqué que l'hématine ne peut facilement s'obtenir que des parties de bois qui sont restées oranges, dit que cette couleur, sous l'influence des alcalis, absorbe l'oxigène avec avidité; que de là résulte une altération prompte du principe colorant.

Dans mainte occasion, j'ai eu lieu de remarquer les modifications de couleur que subissent diverses matières végétales à l'air.

1. J'ai cherché en vain à constater, par la présence du charbon, la cause de la couleur brune ou noire que possède le caoutchouc tel qu'il nous arrive le plus souvent. J'ai quelque peine à adopter comme vraies les causes assignées à cette coloration par les divers auteurs qui ont traité de cet objet. Je suis porté à penser que c'est à l'action de l'air seul qu'est due la coloration du suc du jatropha elastica.

2. J'ai souvent remarqué que le bois de Brésil et le bois de Campêche, oranges dans le centre des bûches, acquéraient au contact de l'air, et surtout de l'air humide, une couleur rouge violacée.

3. L'écorce verte ou le péricarpe de la noix se colore

en noir au contact de l'air sans qu'il y ait décomposition putride.

4. Les fanes de pommes de terre, et surtout les feuilles et les cosses de fèves de marais, noircissent promptement lorsqu'on les dessèche à l'air.

5. Tout le monde a été à même d'observer que le bois d'acajou et un grand nombre d'autres bois, se colorent de plus en plus par leur contact à l'air, et que les meubles neufs sont, en général, plus pâles qu'après leur séjour prolongé à l'air. Le suc de la fève d'acajou est presque incolore; il devient d'un brun noir à l'air.

6. Le suc de betteraves, exposé au contact de l'air, noircit en quelques minutes. La pulpe de pommes de terre présente aussi ce phénomène à un degré remarquable. Toutes ces modifications, dont on n'a pas encore pu se rendre compte d'une manière satisfaisante ou que l'on a attribuées à un commencement de décomposition, m'ont paru devoir être le résultat d'une seule et même réaction.

Fourcroy avait déjà remarqué la propriété de s'oxigéner de certains sucs végétaux ; il en avait fait un caractère distinctif de ce qu'on appelle extractif.

J'ai pensé que l'oxigène devait être, dans toutes ces circonstances, le principe colorant ou la cause du développement de la couleur. Cette opinion se trouve pleinement confirmée par les expériences suivantes :

a De la pulpe récente de betteraves fut introduite dans deux flacons, dont l'un contenait de l'oxigène et l'autre de l'acide carbonique : elle se colora peu à peu au contact de l'oxigène, et resta incolore dans l'acide carbonique.

De la pulpe de betteraves noircie au contact de l'air se décolore par son contact avec le protoxide d'étain.

b La pulpe de pommes de terre noircit à l'air en très peu de temps ; dans l'oxigène cette coloration est plus prompte : le protoxide d'étain et le protoxide de fer la ramènent à l'état incolore.

c Le suc des tiges et des feuilles de la pomme de terre et de la fève de marais brunit peu à peu par l'absoption de l'oxigène et en faveur de cette absorption seulement.

d Le péricarpe de la noix noircit par le contact de l'air en faveur de l'oxigène qu'il contient. Cette coloration n'a pas lieu lorsqu'on conserve ce produit à l'abri de l'air.

e Le suc laiteux des artichauts, la sève du bois de sumac, brunissent à l'air et par oxigénation au moyen du chlorure de chaux.

f Le suc de diverses espèces de champignons acquiert à l'air des couleurs variées, tantôt bleues, tantôt noires.

De ces faits j'ai dû conclure que, dans beaucoup de circonstances, les sucs des végétaux subissent une modification dans leur composition par le contact de l'air, et que l'absorption de l'oxigène se manifeste surtout par le développement des matières colorantes.

Les résultats suivans, qui ne sont qu'une conséquence des principes théoriques que je viens d'énoncer, présentent une application plus directe à l'étude des matières colorantes proprement dites.

A Une infusion de tournesol en pierre, renfermée pendant plusieurs mois dans un flacon bouché à l'émeril, a perdu sa couleur bleue, le liquide a acquis une teinte fauve. En ouvrant le flacon, une odeur d'hydro-

gène sulfuré s'est fait sentir, l'air y a pénétré avec force, et aussitôt que l'air fut en contact avec la dissolution de tournesol, celle-ci reprit une couleur bleue aussi vive et aussi intense qu'avant la décoloration (1).

B En agitant pendant quelques minutes dans un vase clos une infusion de tournesol avec du protoxide de fer provenant de la décomposition du sulfate de protoxide par la potasse, la couleur bleue disparaît; le liquide devient d'un jaune fauve. L'écume qui se produit par cette agitation bleuit au contact des portions d'oxigène restantes ; mais, au bout de quelque temps d'agitation, cette écume reste blanche.

Aussitôt qu'une bulle d'oxigène pénètre dans cette dissolution décolorée, elle reprend sa couleur primitive pour la perdre encore par l'agitation avec l'oxide de fer.

C De l'infusion de tournesol fut mêlée dans un flacon fermé hermétiquement avec une dissolution d'hydrosulfate d'ammoniaque, dont une partie de la base avait été saturée par l'acide hydrochlorique, de manière cependant à laisser au liquide une réaction alcaline. Au bout de quelques minutes de contact, la couleur bleue disparut, l'air ou l'oxigène la remenait avec une grande rapidité.

D De l'infusion de tournesol fut rougie par son mélange avec de l'acide hydrochlorique. Dans le liquide acide, on projeta quelques fragmens de zinc. Aussitôt que le dégagement d'hydrogène eut lieu, la couleur rouge com-

---

(1) La recoloration à l'air de l'infusion de tournesol décolorée par son séjour prolongé en vase clos a déjà été consignée dans une note publiée en 1830 par MM. Mallet et Delezenne.

mença à pâlir pour disparaître bientôt entièrement. Les écumes blanches qui se produisaient prenaient une couleur rouge à l'air. La dissolution décolorée reprenait rapidement à l'air sa couleur rouge ; un peu de chlore produisait ce résultat plus rapidement encore.

Ces phénomènes remarquables ne laissent plus aucun doute sur le genre de modification qu'a déjà éprouvé la couleur du tournesol lors de sa fabrication. La plante qui nous fournit le tournesol n'est ni rouge, ni bleue ; cette couleur est le résultat de l'action de l'air facilitée par un alcali ; et si nous rapprochons ces faits des procédés de fabrication du tournesol, nous n'aurons pas de peine à comprendre que, dans la préparation du tournesol, il doit se passer ce qui, selon toute apparence, se passe dans la préparation de l'indigo, avec laquelle elle présente la plus grande analogie.

La matière colorante existe incolore dans les parties herbacées de l'indigo comme dans le croton tinctorium. Tant que le végétal conserve son organisation, cette matière ne subit pas d'altération colorante : elle peut subir la putréfaction sans cette réaction, si le végétal ne se trouve pas dans des conditions favorables au développement de la couleur ; mais si le suc, modifié par une fermentation, se trouve exposé à l'air en présence d'un alcali, alors la couleur s'oxide, se dépose ainsi modifiée à l'état insoluble comme l'indigo, ou reste à l'état soluble et en combinaison avec l'alcali comme le tournesol. Il est possible que, sans autre agent que l'oxigène, les phénomènes de la coloration puissent se développer ; mais cette oxidation de la couleur primitive a lieu beaucoup plus rapidement sous l'influence d'un agent alcalin,

J'ai remarqué souvent, dans le cours de ces recherches, que les liquides décolorés, en présence d'un alcali, absorbaient l'oxigène et se coloraient avec plus de rapidité qu'en présence de tout autre agent. Pour que cette coloration du tournesol désoxigéné ait lieu, il suffit d'ouvrir le flacon qui renferme la liqueur décolorée. Il était facile de prévoir, d'après les recherches de M. Robiquet sur le variolaria dealbata et les propriétés de l'orcine, que la couleur de l'orseille subirait, de la part des corps désoxigénans, des altérations analogues à celles que je viens de décrire pour le tournesol, cette matière tinctoriale étant préparée par un procédé analogue.

E Une décoction d'orseille agitée en vase clos avec du protoxide de fer, finit par perdre sa couleur cramoisie; elle devient d'une couleur jaune. Cette dissolution absorbe l'air avec une extrême rapidité et reprend sa couleur primitive. L'action de l'hydrogène naissant dégagé par le zinc, et celui d'un hydrosulfate alcalin, produisent des modifications analogues à celles obtenues sur le tournesol. Un peu de chlore ramène la couleur, un excès la détruit.

Tels sont les résultats fournis par les matières tinctoriales tirées des plantes herbacées. Ils permettent, dès aujourd'hui, d'asseoir une opinion sur la production de ces couleurs dans leur préparation et sur la nature de la matière colorante dans la plante. Ces résultats toutefois, s'ils se bornaient à ce genre de préparation, quelque remarquables qu'ils soient, n'auraient pas une influence bien marquée sur la théorie des couleurs en général. Les expériences suivantes ont été faites dans le but de con-

stater si la théorie de la coloration, ainsi que nous l'avons développée, est applicable à d'autres matières colorantes.

F Une décoction de bois de Campêche, mêlée d'acide muriatique, fut mise en contact avec du zinc : le dégagement d'hydrogène ne tarda pas à altérer la couleur rouge; le liquide devint brun et bientôt jaune; il s'en précipita une grande quantité de petits cristaux blancs, grisâtres, brillans, qui devenaient à l'air d'un rouge brun. Le liquide jaune absorba peu à peu l'oxigène de l'air, redevint rouge, et bientôt laissa déposer une matière cristalline cramoisie. Cette matière cramoisie paraît analogue, à l'oxidation près, à la matière blanche obtenue d'abord. Comme je me propose d'examiner cette matière dans un travail spécial, je n'entrerai ici dans aucun nouveau détail. Je me borne à signaler le fait de la décoloration de la décoction de campêche par l'hydrogène, je pourrais dire par les corps désoxigénans en général, car j'ai obtenu une réaction pareille au moyen du protoxide de fer et de l'acide hydrosulfurique.

Il est à remarquer seulement que la décoction du campêche, en contact avec du protoxide de fer obtenu par un mélange de sulfate de fer et d'un excès de potasse caustique, a été décolorée totalement sans qu'il ait été possible de ramener la couleur par oxigénation à l'air ou au moyen du chlore. Il ne s'était pas formé de laque dans cette circonstance, car l'acide hydrochlorique ne se colorait pas en rouge par son contact avec l'oxide de fer qui avait servi à la décoloration, comme cela a lieu avec la laque bleue que l'on obtient en précipitant le pro-

toxide de fer d'une décoction de campêche contenant une dissolution ferrugineuse.

Quant à l'action de l'acide hydrosulfurique, je suis porté à penser qu'elle est due à une désoxigénation. M. Chevreul, dans ses recherches sur la matière colorante du bois de Campêche, fait connaître l'altération que cette couleur éprouve par l'hydrogène sulfuré, mais il attribue la décoloration à une modification de la couleur par la présence de l'acide, et non à une désoxigénation. Il n'y a pas désoxigénation, dit ce chimiste, car, en mettant du potassium dans une dissolution d'hématine saturée depuis quelques jours d'acide hydrosulfurique, et qu'on vient d'introduire dans une cloche remplie de mercure, sur-le-champ il se produit de la potasse qui fait passer l'hématine au bleu. J'ai répété cette expérience et j'ai obtenu les mêmes résultats. Ayant fait passer dans la dissolution d'hématine bleuie par un alcali un excès d'hydrogène sulfuré, la couleur bleue s'est détruite, mais reparut en chassant l'hydrogène sulfuré par l'ébullition du liquide.

En soumettant de même à l'ébullition, sans le contact de l'air, la décoction de campêche décolorée par l'acide hydrosulfurique, la couleur reparaît en partie, mais ne reprend pas son intensité première.

Il semblerait résulter de ces faits, en admettant une désoxigénation de la couleur du campêche par l'action de l'hydrogène sulfuré, que la matière désoxigénée elle-même fournit une combinaison bleue avec la potasse. N'est-il pas probable que c'est à cet état de sous-oxigénation que l'on doit attribuer la propriété que possède l'hématine en combinaison avec un alcali d'absorber avec avi-

dité l'oxigène de l'air ? la tendance à l'oxigénation de la matière colorante étant augmentée, dans ce cas, par la présence d'un alcali, comme cela a lieu pour l'indigotine blanche, pour l'orcine et la couleur du tournesol désoxigénée.

G Une décoction de bois de Brésil, soumise à l'action du protoxide de fer et d'un dégagement d'hydrogène, s'est comportée comme la dissolution de campêche: une décoloration très prompte eut lieu par l'hydrogène naissant; le liquide décoloré déposa à l'air une poudre d'un rouge vif.

Dans le bois de Campêche, comme dans le bois de Brésil, la couleur existe certainement à l'état de sous-oxidation, car ces bois se colorent fortement à l'air; ils se colorent aussi par une faible dissolution de chlore. L'action d'un peu de chlore augmente beaucoup l'intensité des couleurs de leurs décoctions récentes.

H En faisant agir l'hydrosulfate d'ammoniaque ou le protoxide de fer sur une infusion de choux rouges verdis par un alcali, la couleur verte se trouve pareillement détruite.

I Du jus de betteraves rouges, traité par l'acide muriatique, acquiert une couleur d'un rouge cramoisi. Des fragmens de zinc, mis en contact avec ce mélange, déterminent la décoloration avec rapidité.

Cette décoloration du jus de betteraves a lieu aussi par l'hydrosulfate d'ammoniaque; mais, dans les deux expériences, la couleur ne reparaît plus à l'air.

J Une dernière expérience a été tentée sur une décoction de cochenille. Il était curieux de connaître si une couleur secrétée par un animal, subirait, par son contact

avec des corps désoxigénans, une soustraction d'oxigène ayant pour résultat la décoloration. Mes prévisions à cet égard ont été pleinement confirmées, car la décoloration et la recoloration ont pu être produites par les procédés déjà indiqués, comme pour les autres couleurs soumises à nos expériences. La désoxigénation par l'hydrogène fut des plus promptes.

Devant des faits de cette nature, on est porté à admettre comme loi générale que c'est l'oxigène qui est le principal agent de coloration, et que tout corps qui peut enlever ce principe aux matières colorées de nature organique, doit, par son contact, détruire la couleur. Une autre conséquence, que l'on pourrait tirer de mes expériences, c'est que, lorsque l'action désoxigénante a cessé, l'air, le plus souvent, suffit pour ramener les couleurs à leur nuance primitive par l'oxigène qu'il contient.

Il ne faut toutefois pas perdre de vue que, dans beaucoup de circonstances, la désoxigénation entraîne la destruction de couleur; que souvent aussi les essais tentés pour décolorer par désoxigénation certaines matières colorantes, surtout celles jaunes et vertes, n'ont donné aucun résultat. La couleur de la chlorophylle résiste opiniâtrement. Les couleurs rouges et bleues sont celles sur lesquelles l'action désoxigénante est la plus remarquable. Ces deux couleurs, du reste, présentent entre elles de bien grands rapports : elles se transforment pour la plupart l'une dans l'autre, en se combinant avec des oxides métalliques. Il n'est presque pas d'exemples d'une matière colorante rouge qui ne puisse devenir bleue dans quelques circonstances, et la plupart des couleurs bleues

peuvent devenir rouges ou pourpres en contact avec certains agens chimiques.

Mon opinion, sur la cause de la coloration de la plupart des produits organiques, s'accorde parfaitement avec les idées émises par M. J. Pelletier, dans son mémoire sur la composition élémentaire de plusieurs produits immédiats. (*Annales de chimie et de physique*, vol. 51, pag. 193.) Voici comment s'exprime ce chimiste au sujet de la matière colorante du bois de santal :

« La solution de la santaline dans l'éther ne se fait « pas instantanément ; elle n'a lieu que par un contact « prolongé, et la solution, au lieu d'être rouge comme « dans l'alcool, est orangée, et même jaune, si l'on agit « sans le contact de l'air. Par l'évaporation spontanée « de l'éther à l'air libre, on obtient la matière colorante « d'un rouge superbe. Si on évapore promptement l'é- « ther dans le vide, la couleur est beaucoup moins in- « tense, souvent même elle est entièrement jaune. On « remarque aussi que, tellement privé d'eau que soit « l'éther que l'on emploie, et bien que la santaline ait « été parfaitement desséchée, il reste toujours de l'eau « après l'évaporation de la teinture éthérée ; il arrive « même souvent qu'on obtient de la glace lorsque l'éva- « poration de l'éther se fait rapidement sous la cloche « de la machine pneumatique.

« Comment expliquer ce phénomène ? On serait tenté « de croire qu'en se dissolvant dans l'éther, la santaline « perdrait une portion de son oxigène ; qu'il se forme- « rait de l'eau aux dépens de l'hydrogène de l'éther, et « qu'ensuite la santaline, par son exposition à l'air,

« reprendrait toute l'intensité de sa couleur en absor-
« bant de l'oxigène.

« Du reste, pour donner cette explication avec quelque « confiance, il faudrait d'autres faits à l'appui. »

En comparant l'action décolorante qu'exercent certains agens sur les couleurs à celle qui fait l'objet de ce travail, l'on voit que, si l'oxigène est le principe en faveur duquel le suc d'un grand nombre de végétaux acquiert des couleurs variées, ce même oxigène, lorsqu'il se trouve trop accumulé, devient pour ces couleurs une cause de destruction ; en effet, le chlore n'agit, selon toute apparence, dans le blanchiment, qu'en soumettant les matières colorées à l'action d'un excès d'oxigène, soit que l'on admette la décomposition de l'eau ou l'absorption de l'hydrogène de la matière organique. La première hypothèse semble la plus probable, d'après ce que nous avons vu de l'action du chlore sur les couleurs non oxigénées. Ainsi nous voyons que le principe colorant, souvent presque incolore dans la matière organique, se colore et se décolore ensuite lorsqu'il est en contact avec une quantité suffisante d'oxigène et dans des circonstances favorables.

L'on est amené, par ce raisonnement, à penser que lorsque les couleurs se fanent par leur long séjour à l'air, c'est l'oxigène principalement qui exerce une action chimique, et que la chaleur et la lumière ne sont que des causes déterminantes ou auxiliaires.

Dans les opérations du blanchiment, l'exposition au pré a certainement pour but une action chimique. Je suis d'autant plus porté à adopter cette opinion que l'usage d'arroser les toiles, dont l'utilité a été contestée

par plusieurs auteurs, a été généralement maintenu; l'eau paraît agir ici comme un véhicule utile pour transporter sur les tissus à décolorer et dans un état convenable l'oxigène de l'air.

Outre le chlore et l'air, un autre corps est souvent employé pour la décoloration des fils et étoffes : c'est l'acide sulfureux.

Voyons comment la décoloration par l'acide sulfureux peut s'expliquer en présence des faits que nous avons signalés précédemment. Certes, l'acide sulfureux ne saurait agir en faisant prédominer l'oxigène, comme cela a lieu par le chlore, le brôme, l'iode; cette action semble donc présenter une vraie anomalie si, selon l'opinion généralement admise aujourd'hui, la décoloration par l'acide sulfureux ne présente rien d'analogue avec ce que nous avons signalé pour les corps désoxigénans; si les couleurs décolorées par l'acide sulfureux sont totalement détruites comme elles le sont par l'action du chlore.

Cette dernière opinion ayant pu s'accréditer alors que l'on ne connaissait pas la décoloration des couleurs organiques en général par les corps désoxigénans, il devenait important de s'assurer, par des expériences convenables, si, en effet, les couleurs se trouvaient détruites par l'action de l'acide sulfureux ou si elles étaient seulement modifiées.

Les expériences suivantes fixeront nos idées à cet égard.

Une rose plongée dans un flacon contenant de l'acide sulfureux, fut blanchie en peu d'instans. A l'air, la couleur restait blanche; mais l'ayant plongée dans une atmosphère de chlore, à l'instant même la couleur pri-

mitive se reproduisit avec son éclat et son intensité primitive, pour disparaître ensuite pour toujours par son contact prolongé avec ce gaz.

Des expériences faites avec les fleurs des reines-marguerites, des pois musqués, des dahlias diversement colorés, etc., présentèrent des résultats analogues, seulement les couleurs bleues ou violettes étaient virées au rouge par l'action des acides sulfurique et hydrochlorique formés dans ces circonstances; et souvent, avant de reparaître totalement, la couleur se reproduisait par places, présentant des accidens de marbrure très variés. Les fleurs jaunes et la partie verte des feuilles résistèrent le mieux à l'action de l'acide sulfureux et du chore.

Ainsi, si l'effet de la décoloration par l'acide sulfureux n'est pas détruit à l'air, c'est que l'oxigène de l'air ne convertit pas immédiatement l'acide sulfureux en acide sulfurique comme le chlore. Peut-être aussi y a-t-il une altération plus profonde que celle produite par les autres désoxigénans. Ces derniers, du reste, peuvent aussi, ainsi que nous l'avons remarqué précédemment, détruire certaines couleurs sans qu'il soit possible de les ramener.

Je dois signaler ici un fait qui paraît tout-à-fait en opposition avec les résultats consignés dans ce travail: c'est le genre de modification que paraît éprouver à l'air ou plutôt à la lumière, le suc du pourpre molusque (*bucinus lapillus*). Le suc de ce molusque, examiné par Colé, Réaumur, Duhamel, Strœms et Bancrofft, est entièrement incolore dans l'animal; il devient pourpre à l'air en passant par les diverses nuances de vert. Ban-

crofft, qui a étudié ces phénomènes de coloration, les attribue exclusivement à la lumière. Il dit qu'ils se produisent plus rapidement par une lumière forte que par une lumière faible; plus rapidement par les rayons désoxigénans que par le rayon rouge; mieux dans l'hydrogène que dans l'oxigène. Cependant, il paraît aussi que le chlore hâte cette coloration (1). Quoi qu'il en soit, la production de la couleur pourpre, selon Bancrofft, se ferait en faveur d'une désoxigénation du suc blanc; quelle que soit l'autorité d'un auteur aussi expérimenté, il serait utile de répéter l'examen de ce genre d'altération.

Malgré les résultats nombreux qui tendent à généraliser la cause de la coloration des produits organiques, nous devons éviter de nous abandonner à des théories prématurées, quelque attrait qu'elles puissent présenter à l'imagination; aussi, en consignant les nombreuses observations qui précèdent, je n'ai cherché qu'à rapprocher un grand nombre de faits pour les comparer entre eux, pour faire ressortir les rapports qui existent entre eux et les anomalies qu'ils peuvent présenter. Un point essentiel qui doit ressortir de ce travail, c'est l'importance du rôle que joue l'oxigène dans la coloration. C'est par une étude plus approfondie de l'influence de l'oxigène sur la production des couleurs, que nous arriverons à une théorie plus complète de l'action des mordans et des phénomènes de teinture en général.

---

(1) Leuchs, *Traité des matières tinctoriales et des couleurs*, vol. 1, p. 578.

Sur la Préparation du Carbonate de Magnésie ;

PAR E. DURAND.

Pour obtenir un carbonate de magnésie parfaitement pur, qui ne rougisse pas par la calcination, il faut employer un sulfate de magnésie entièrement libre de fer; la plus petite quantité de ce dernier altérerait la couleur de la magnésie, surtout lorsqu'elle est calcinée à une température très élevée.

Une quantité déterminée de sulfate de magnésie est mise en dissolution dans de l'eau froide tant qu'elle peut en dissoudre; ce qui a lieu à peu près à parties égales. Si la dissolution contient du sulfate de fer, il est décomposé soit par le chlorure de chaux, soit par l'hydrosulfate d'ammoniaque. Lorsque la liqueur est devenue parfaitement limpide, on la décante dans une cuve de bois chauffée à la vapeur, et pour 100 parties de sel d'Epsom employé, on ajoute une solution de 125 parties de carbonate de soude cristallisé. Le mélange doit être agité rapidement tant pour prévenir la formation de grumeaux qui ne se dissoudraient que lentement, que pour éviter un plus grand nombre de lavages. Le tout est chauffé à 80° pour chasser tout excès d'acide carbonique qui retient un peu de magnésie en dissolution. Lorsque le carbonate s'est déposé, le liquide clair est décanté, et le précipité est lavé deux ou trois fois dans de l'eau tiède filtrée, tenant en dissolution une petite quantité (1/2 pour cent) de potasse ou de

soude, pour précipiter la petite quantité de sel de chaux qu'elle pourrait contenir, et ensuite avec de l'eau froide. Les deux derniers lavages ou au moins le dernier, doivent être faits avec de l'eau distillée. Les premières eaux sont évaporées et donnent de beaux cristaux de sulfate de soude.

Lorsque les derniers lavages ne précipitent plus avec un sel de baryte, on met le carbonate de magnésie dans de grands filtres de toile, où on le laisse sécher pendant 24 ou 48 heures. S'il est destiné à donner de la magnésie en pains, on le met dans des moules de bois sans fond, appuyés sur une substance absorbante; soit de larges briques calcinées modérément, ou du gypse. Le carbonate mou est pressé légèrement avec un morceau de bois ou une feuille de tôle de la grandeur de l'ouverture des moules, afin qu'ils soient parfaitement remplis de magnésie et qu'il ne reste aucun vide. Aussitôt que les morceaux peuvent être enlevés des moules, on les renverse afin que le corps absorbant puisse s'emparer de l'eau aussi promptement que possible, et afin que les particules de magnésie ne puissent s'agréger par leur propre poids. La légèreté du carbonate de magnésie dépend à un haut degré de la célérité apportée dans cette opération et de la prompte dessication des monceaux dans le séchoir. Lorsqu'il est parfaitement sec, les faces de chaque monceau sont présentées alternativement à un crible métallique, roulant avec vélocité par le même mécanisme qu'une meule ou le tour d'un tourneur. Le carbonate de magnésie est ainsi débarrassé de toutes matières étrangères qui auraient pu salir sa surface pendant la dessication, et rendu parfaitement poli. Tous les

moules doivent être de bois blanc et tenus très proprement.

Magnésie calcinée. Il est inutile de mettre dans des moules le carbonate de magnésie que l'on a l'intention de calciner. On l'enlève seulement du filtre sur lequel il a séché, et on le porte dans le séchoir où on le répand sur des châssis couverts de toile et où il sèche promptement. Dans cet état il est introduit dans des pots de terre cylindriques légèrement calcinés et accompagnés de leur couvercle bien luté avec de l'argile. Ces pots sont ainsi placés dans le four d'une poterie. On obtient de cette manière et presque sans dépense, une magnésie parfaitement privée de son acide carbonique ; les mêmes pots peuvent servir plusieurs fois.

Cette magnésie calcinée est généralement très légère, et dans mon opinion, est de beaucoup préférable pour la thérapeutique à la magnésie de Henry. Elle se dissout très parfaitement dans les acides les plus faibles, tandis que celle du chimiste anglais, qui est pourtant très pure, n'est soluble que dans un acide assez concentré. Elle est beaucoup moins absorbante et plus propre à saturer les acides très faibles de l'estomac.

M. Robiquet ne s'était pas trompé dans son opinion que l'onctuosité particulière à la magnésie de Henry était due, en grande partie, à la haute température à laquelle elle a été soumise ; ceci n'est pourtant pas l'unique cause de cette propriété qui dépend plus particulièrement de la nature du sous-carbonate employé pour sa précipitation. Lorsque le sulfate de magnésie est décomposé par le carbonate de soude, la magnésie calcinée est beaucoup plus douce au toucher que celle fournie

par le carbonate de potasse. Ce qui s'explique aisément, d'abord par la grande difficulté de séparer les dernières portions du sulfate de potasse, résultant de la décomposition; secondement, à cause de la silice et de l'alumine qui sont constamment contenues dans le carbonate de potasse, et sont précipitées avec le carbonate de magnésie auquel elles communiquent une rudesse que ne possède pas la même substance précipitée par la soude. L'impureté du sulfate de magnésie et de l'eau employée comme dissolvant contribue aussi à donner cette propriété. Si le premier contient un peu de chlorure de calcium et le dernier du sulfate de chaux, la base de ces deux sels sera précipitée à l'état de carbonate.

On obtiendra par le procédé suivant une magnésie pure, pesante, très douce au toucher, et à tous égards semblable à la magnésie de Henry. Le carbonate de magnésie avant d'être parfaitement sec est introduit dans une boîte carrée sans fond, faite avec de fortes planches jointes ensemble par des bandes de fer; on le presse autant que possible avec les mains, et l'on met dessus une planche ajustée de façon à entrer aisément dans la boîte, et on comprime avec une presse pour réduire le volume de la magnésie. La masse carrée produite ainsi est placée dans un creuset de briques réfractaires, d'une capacité et d'une forme telles qu'il puisse être rempli exactement par le pain de carbonate de magnésie, le couvercle est ajusté et luté avec de la magnésie humide et le tout chauffé à la chaleur blanche. Une masse de trente ou quarante livres demande au moins huit heures de calcination. Lorsque la magnésie calcinée est suffisamment refroidie, on la tamise à travers un

crible fin. Si le creuset ne contient que peu ou point d'oxides métalliques, le produit sera parfaitement blanc, lourd, très doux et onctueux au toucher, se mêlant bien avec l'eau, à cause de sa densité qui est dix fois plus grande que celle de la magnésie calcinée préparée sans être pressée et à une température plus basse. Elle se dissout à peine dans les acides faibles, et est à tous égards semblable à celle du chimiste anglais si vantée. On obtient un produit à peu près semblable, en pressant autant que possible le carbonate de magnésie dans des pots de terre sans l'aide de la presse.

La couleur de la magnésie calcinée dépend beaucoup de la pureté de la terre employée dans la fabrication des creusets. S'ils contiennent, ou même leur couvercle, de l'oxide de fer, la magnésie, quelque pure qu'elle puisse être, sera pénétrée jusqu'au centre de la masse par une très petite quantité de cet oxide, qui sera pourtant suffisante pour lui communiquer une légère couleur rose. Cette teinte sera même quelquefois perceptible dans la troisième calcination. Il serait donc avantageux, lorsque ce procédé doit être exécuté sur une grande échelle et que l'opérateur désire obtenir un beau produit, de se procurer des creusets qui ne contiendraient ni fer ni manganèse.

(*Journal of the Philadelphia college of pharmacy*, vol. 5.)

Sur l'Extraction de l'Iridium et de l'Osmium du résidu noir de Platine;

PAR M. F. WÖHLER.

(Extrait d'une lettre de M. Wöhler à M. Pelouze.)

J'ai trouvé une méthode très simple pour extraire l'iridium et l'osmium du résidu noir qui reste après la dissolution des minerais de platine. Ce résidu contient des grains et des paillettes métalliques d'osmiure d'iridium et très probablement de l'iridium en poudre, mêlés avec une grande quantité de titanate de fer. Il était essentiel de trouver un moyen qui permît d'extraire les premiers corps sans attaquer le minerai de fer.

On mêle bien intimément le résidu noir avec un poids égal de sel marin fondu, on introduit le mélange dans un large tube de verre ou de porcelaine que l'on dispose dans un fourneau long, ordinaire : on adapte à l'une des extrémités du tube un petit ballon, à l'autre, un appareil à chlore. Quand le mélange qui se trouve dans le tube est porté à une température rouge faible, on fait passer le chlore qui est absorbé en grande quantité; il se forme alors des chlorures doubles d'iridium et d'osmium avec le chlorure de sodium; mais il paraît que la plus grande partie du chlorure d'osmium est décomposée par l'humidité entraînée pendant le dégagement du chlore; il se forme alors de l'acide osmique qui est volatil, et dont la plus grande partie se dépose en cris-

taux blancs dans le ballon. La partie d'acide osmique qui est entraînée, se trouve absorbée par une dissolution alcaline qui est à l'extrémité de l'appareil.

Quand on voit que le chlore n'est plus absorbé et qu'il commence à passer dans la dissolution de potasse, l'opération est terminée. Après le refroidissement, on démonte le tout, on bouche le ballon qui contient l'acide osmique, on le chauffe doucement pour fondre ce dernier et pour le faire couler dans un petit flacon. Il faut bien se garder d'en respirer les vapeurs, elles sont très dangereuses et occasioneraient des lésions graves sur les organes de la vue et de la respiration. Pour obtenir l'osmium métallique, on forme un osmate de potasse que l'on mélange avec du sel ammoniac, et l'on évapore à siccité; puis on pousse la chaleur jusqu'au rouge faible et on lave : il reste alors une poudre noire qui est de l'osmium pur. La masse du tube qui contient le chlorure double d'iridium et de sodium, est traitée par l'eau qui dissout ce sel en se colorant en brun rougeâtre très foncé. Le résidu insoluble qui reste, se compose principalement de titanate de fer. Ordinairement on trouve que ce résidu a perdu 30 pour cent de son poids primitif. On peut faire subir à ce résidu encore une ou deux fois le traitement précédent pour enlever les dernières portions d'osmium et d'iridium qui ont résisté à la première opération. La dissolution filtrée a une forte odeur d'acide osmique, on peut distiller le liquide pour retirer encore l'acide qu'il contient.

Alors la liqueur inodore, colorée en rouge foncé, est mêlée avec du carbonate de soude, évaporée à siccité et calcinée à la température d'un rouge naissant; il se forme

du sesqui-oxide d'iridium qu'on lave à l'eau bouillante. Cet oxide bien desséché est traité par l'hydrogène qui le réduit et donne l'iridium : il se présente sous forme de poudre noire. Mais il contient encore un peu de soude qui était combinée avec l'acide et du fer. On traite par l'acide hydrochlorique concentré qui le débarasse de ces deux corps. Pour obtenir l'iridium à un état de cohésion qui permette de le polir, il faut le soumettre, quand il est encore humide, à une forte pression, et l'exposer à une température d'un feu de forge.

L'iridium pourrait être obtenu immédiatement à l'état métallique, en chauffant au rouge-blanc le chlorure double d'iridium ; la masse traitée par l'eau, donne alors le métal réduit ; il est sous forme de paillettes brillantes. On pourrait encore l'obtenir en masse grise, cohérente, en chauffant jusqu'au rouge blanc le sesqui-oxide. Mais, dans ce cas, il est plus difficile d'extraire le fer par l'acide hydrochlorique.

L'iridium obtenu contient toujours un peu d'argent provenant du chlorure d'argent que contient le résidu de platine. Il serait donc mieux de traiter celui-ci d'abord par l'ammoniaque qui dissoudrait le chlorure d'argent. Cependant, en traitant l'iridium par l'ammoniaque et l'eau régale étendue, il paraît que l'on peut enlever tout l'argent que ce métal contient. L'eau régale étendue a même aussi l'avantage d'enlever un peu d'or.

Sur le prétendu Acide malique qu'on obtient en traitant le Sucre par l'Acide nitrique;

PAR J. H. TROMMSDORFF (1).

Huit onces de beau sucre ont été traitées avec un égal poids d'acide nitrique de 1,2 de densité, et exposées à une douce chaleur. Aussitôt que le mélange a commencé à bouillir, on a ôté le feu; l'ébullition a duré long-temps avec dégagement abondant de gaz nitreux sans être tumultueux. Lorsqu'elle a cessé, le liquide était devenu épais et s'était coloré en jaune clair. Une légère chaleur en a encore séparé un peu d'acide nitrique, mais le liquide a pris aussitôt une couleur d'un jaune brun.

Après l'avoir étendu de trois fois son volume d'eau, on l'a saturé avec de la craie; mais quoique l'on en ait mis un léger excès, la réaction était acide. On a séparé par le filtre l'excès de craie et l'oxalate de chaux qui s'était formé. Le liquide un peu évaporé a été mêlé avec de l'alcool concentré, et le précipité qui s'est formé a été lavé avec ce liquide et desséché sur une toile. L'eau bouillante l'a dissous complètement en prenant une couleur très foncée. Pour décolorer la dissolution, on l'a tenue en digestion à une douce chaleur pendant plusieurs

---

(1) Ce travail de M. Trommsdorff est déjà assez ancien ; nous l'empruntons aux *Annalen der Pharmacie*, vol. VIII, p. 36; mais nous n'en donnons qu'un extrait. (Réd.)

jours avec une assez grande quantité de charbon animal; elle est, en effet, devenue moins jaune et a perdu passablement son odeur de sucre brûlé. Après l'avoir saturée avec du carbonate de potasse, et séparé le carbonate de chaux, on y a versé de l'acétate de plomb qui y a produit un précipité abondant assez blanc, pesant, après avoir été lavé et desséché, une once et demie.

Le sel de plomb décomposé par l'acide sulfurique a donné un liquide jaunâtre, possédant une odeur particulière faible et une saveur acide agréable. En l'évaporant au bain-marie il est devenu syrupeux et s'est fortement coloré de nouveau. Laissé plusieurs semaines près d'un poêle, il a fini par se prendre en une masse cristalline, pourtant très visqueuse, qui n'a pas tardé à tomber en déliquescence à l'air.

Cet acide, mêlé avec du ferment, n'a pas produit la moindre trace d'alcool; preuve qu'il ne contenait pas de sucre. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, et donne une dissolution plus ou moins colorée en jaune. Chauffé avec l'acide sulfurique concentré, il brunit fortement, exhale une odeur de sucre brûlé, avec des vapeurs acides et un gaz inflammable, et laisse un charbon très léger qui brûle sans résidu.

Sa dissolution aqueuse ne précipite pas le nitrate d'argent; si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, le précipité qui se forme alors ne se redissout plus complètement ni dans l'acide nitrique ni dans l'ammoniaque. L'acide malique ne précipite pas non plus le nitrate d'argent; mais le précipité qui se forme en ajoutant de

l'ammoniaque se redissout facilement dans l'acide nitrique.

Avec l'acétate de plomb, l'acide donne un précipité abondant; mais ce précipité ne prend pas au bout de quelque temps une forme cristalline, comme celui obtenu avec l'acide malique.

Ses combinaisons avec la potasse, la soude et l'ammoniaque sont incristallisables et brunes; le malate d'ammoniaque, au contraire, cristallise par l'évaporation spontanée en petits cristaux prismatiques incolores.

Il ne précipite aucun nitrate; mais bien les acétates de chaux de barite et de plomb. Il donne avec le zinc un sel incristallisable, tandis que le malate de plomb donne de beaux cristaux rhomboïdaux, très obliques. En un mot, toutes les bases qu'on a combinées avec cet acide n'ont donné que des sels incristallisables, qui, chauffés dans un creuset de platine, ont répandu l'odeur de sucre brûlé. L'acide, traité par l'acide nitrique, se change en acide oxalique (1).

(1) Il est bien probable que l'acide de M. Trommsdorff n'était pas parfaitement pur, à en juger par la couleur brune de ses sels, et que sans cette circonstance, il eût présenté les caractères de l'acide oxalhydrique de M. Guérin. Le procédé de M. Trommsdorff serait préférable à celui de M. Guérin par le plus grand produit qu'il donne. C'est un objet à revoir. (R.)

Note sur la Fabrication du Sucre de betteraves ;

Lue à la Société royale des Sciences, de l'Agriculture et des Arts de Lille, dans sa séance du 8 novembre 1833.

PAR FRÉDÉRIC KUHLMANN.

M'étant occupé, pendant l'hiver dernier, de quelques recherches sur la composition chimique de la betterave et sur les réactions qui ont lieu dans le travail des sucreries, dans le but d'arriver à quelque document utile à la science et à l'un des arts les plus importans dont notre industrie se soit enrichie depuis long-temps, je me proposais de vous présenter l'ensemble de mes observations après que j'aurais été à même de vérifier quelques points pratiques pendant la campagne de 1833. Je vais dès aujourd'hui vous faire connaître les faits principaux qui ressortent de mes expériences.

Des résultats analytiques me font penser que le parenchyme ou la partie solide de la betterave est formé en grande partie, sinon en totalité, d'une combinaison de l'acide pectique avec la chaux.

Le jus de betteraves contient une matière azotée (albumine végétale), qui, au contact de l'air ou de l'oxigène, se colore en noir et tend à se précipiter, ce qui explique la prompte altération du jus avant sa défécation. J'ai remarqué que cette coloration se détruisait par le contact des corps désoxigénans. L'action de la chaleur coagule incomplètement la matière albumineuse; aussi

a-t-on toujours recours à la chaux pour en faciliter la séparation. A froid, la chaux agit à peine; mais à chaud il se forme rapidement une coagulation par la combinaison de la matière albumineuse avec cet alcali. Cette combinaison, mêlée de chaux libre, constitue la presque totalité des écumes et des dépôts qui se forment dans les chaudières de défécation. Je dis la presque totalité, car le jus de betteraves renfermant un peu d'acide libre, il pourrait encore se former un sel insoluble qui se trouverait dans ces dépôts.

Lorsque la défécation est faite convenablement, toute la matière azotée se trouve précipitée, le jus ne se colore plus à l'air et il peut se conserver long-temps : j'en ai conservé en un flacon fermé par un bouchon de liége pendant plus de six mois, sans altération apparente; l'odeur, la couleur et la saveur étant restées les mêmes.

La matière azotée que la défécation doit séparer du jus de betteraves étant insoluble dans l'alcool et coagulée par ce liquide, il peut paraître convenable, pour s'assurer de l'état parfait de la défécation, de mêler le jus déféqué avec une quantité suffisante d'alcool, afin de reconnaître s'il y a encore précipitation; mais cette indication serait trompeuse, car l'alcool donne encore un précipité avec le jus le mieux déféqué, parce qu'il y existe toujours une certaine quantité de saccharate de chaux également insoluble dans l'alcool. Il est toutefois facile de reconnaître si la défécation a été bonne, car le précipité, s'il contient encore de la matière albumineuse, se colore à l'air en brun ou en noir verdâtre, tandis qu'il reste incolore s'il ne contient que du sac-

charate de chaux ; ce précipité contient de l'albumine lorsque, calciné dans un tube avec un peu de chaux vive, il donne de l'ammoniaque.

Avec quelque précaution qu'on agisse dans la défécation, il y a toujours combinaison d'une partie du sucre avec la chaux. Cette combinaison existe en plus ou moins grande quantité, selon la durée du contact et de l'ébullition du suc avec la chaux, durée qui, par ces motifs, doit être la moins longue possible. La combinaison visqueuse de sucre et de chaux nuit considérablement dans la suite des opérations, surtout à la cuite. M. Daniel avait pensé que, dans cette combinaison, le sucre se trouvait altéré et que du carbonate de chaux s'y formait aux dépens des élémens du sucre, mais cette opinion, combattue récemment par M. Pelouze, n'est plus admissible aujourd'hui.

La cristillisation du carbonate de chaux n'ayant lieu qu'au contact de l'air et par l'absorption de l'acide carbonique, on peut conserver du suc de betteraves déféqué en vases clos pendant long-temps, sans qu'il y ait apparence de cristallisation du carbonate de chaux. Si, au contraire, ce suc est exposé seulement vingt-quatre heures à l'air par petites portions, la plus grande partie de la chaux se trouve séparée.

L'emploi d'une très grande quantité de charbon dans la fabrication du sucre ayant pour but la séparation de la chaux, j'ai pensé que l'on pourrait hâter considérablement le travail des sucreries en séparant la chaux de sa combinaison par un moyen plus prompt et plus économique.

L'emploi d'une décoction de noix de galle m'a fourni un moyen assez exact de séparer la chaux; mais le précipité qui se forme est très volumineux, et un excès de noix de galle redissout une partie du précipité; alors le liquide reste trouble et se colore en bleu.

L'oxalate d'ammoniaque donnerait un résultat parfait si ce produit pouvait être employé avec avantage malgré son prix élevé; mais n'espérant pas de résultat pratique possible de l'emploi de ce dernier produit, j'ai cherché dans l'acide carbonique un moyen de séparation; et, autant que l'on en peut juger par des essais de laboratoire, cet agent peut devenir d'une utile application dans la fabrication du sucre.

En faisant passer du gaz carbonique dans du suc de betteraves déféqué, il y a peu de résultat à froid, mais à chaud il se forme de suite un abondant dépôt de carbonate de chaux. Un courant d'acide carbonique ne sépare pas la chaux avec la précision de l'oxalate d'ammoniaque, mais je pense que la quantité de chaux qui resterait après l'action de l'acide carbonique ne serait plus sensible dans le travail des sucreries, et que la décoloration du sucre ne nécessiterait plus les grandes quantités de charbon animal qu'on emploie aujourd'hui. Je suis persuadé que des essais faits en grand pour séparer par ce moyen la chaux du jus de betteraves au sortir des chaudières de défécation, pourraient être couronnés d'heureux résultats. Cet acide pourrait être mis en présence avec le jus de diverses manières.

Si l'acide carbonique était préparé par la décomposition de la craie, on dirigerait le gaz, privé de tout acide

étranger par un carbonate alcalin, dans un petit gazomètre de même construction que ceux qui servent au gaz d'éclairage; de là, au moyen d'un tube muni d'un robinet et percé à son extrémité de petits trous, le gaz serait tamisé à travers le suc déféqué encore chaud, par la seule pression à laquelle il serait soumis dans le gazomètre. L'extrémité du tube percé de trous pourrait présenter, afin de diviser davantage le gaz, la disposition des grilles de Taylor; les trous étant pratiqués sur la face inférieure de la grille.

Si l'on avait recours au gaz préparé par la combustion du charbon de bois, il me semble que le moyen le plus économique serait de mettre ce dernier en contact avec le liquide divisé convenablement dans une cascade absorbante. Si cette disposition n'était pas applicable par des causes locales, ou si elle présentait quelqu'inconvénient, l'on pourrait se servir de l'appareil usité dans quelques établissemens pour l'insufflation de l'air dans la cuite du sucre; le gaz, préparé par la combustion du charbon, en sortant du foyer se rendrait dans un réservoir, d'où, en passant à travers des tissus laineux assez fins pour empêcher le passage des cendres ou de tout corps étranger, il serait dirigé au moyen d'une machine soufflante dans la chaudière. L'on obtiendrait par cette disposition, non-seulement séparation de la chaux, mais encore une évaporation plus prompte, surtout en faisant circuler le gaz avant de faire pénétrer dans la chaudière à travers des tuyaux échauffés, en adoptant enfin les dispositions applicables au procédé de l'insufflation

de l'air, qui a fait l'objet d'un mémoire publié par M. Peuvion en 1832.

Ces moyens d'exécution ne me semblent pas présenter de grandes difficultés; toutefois, n'ayant pas encore été à même de faire des essais en fabrique, je n'ai nullement étudié les détails de construction d'un appareil convenable.

Les divers résultats dont il est question dans cette note datent de près d'un an. Aussitôt qu'ils ont été obtenus, je les ai fait connaître à plusieurs personnes, notamment à M. Demesmay, qui s'est beaucoup occupé de la fabrication du sucre et qui a été assez heureux pour y porter quelques utiles perfectionnemens. Mon intention n'était pas de présenter à la Société des idées non encore bien arrêtées, avant d'avoir eu occasion de faire un essai en fabrique; mais ayant appris que des essais qui peuvent avoir quelque rapport avec ceux qui doivent faire le complément de mon travail sont tentés en ce moment, j'ai pensé convenable d'écrire ces lignes pour me mettre à l'abri du soupçon de signaler des faits qui appartiennent à d'autres, dans le cas où je poursuivrais mes essais et où je présenterais à la Société un nouveau travail sur cette matière.

J'ai cru utile, du reste, d'attirer le plus tôt possible l'attention des fabricans de sucre sur une question qui peut présenter pour leur industrie des résultats de la plus haute importance.

Si l'emploi de l'acide carbonique qui se présente si facilement à l'esprit avait déjà été l'objet de quelqu'essai auquel il n'aurait pas été donné suite, je crois qu'il

n'en faudrait pas moins persister à tenter son application au travail des sucreries, persuadé que l'on parviendra à écarter les difficultés qui peuvent se présenter. Long-temps l'emploi de la chaleur pour faciliter l'extraction du jus de betteraves avait été tenté sans succès, cependant de nouveaux essais ont démontré toute l'utilité que l'on pouvait tirer de cet agent.

Procédé des Chinois pour fabriquer les Tam-tams et les Cymbales (1).

Extrait d'une *Encyclopédie chinoise des Arts et Métiers* intitulée *Tian-Kong-kai-we*. Bibliothèque royale, fond de Fourmont, n° 358, tom. II, pag. 51.

Par Stanislas Julien.

Le cuivre rouge, qu'on emploie pour faire des instrumens de musique, doit être allié avec de l'étain de montagne (2), qui ne contienne pas une parcelle de plomb (3).

---

(1) Voyez dans la *Chimie* de M. Thénard (à l'article des alliages) les procédés suivis en France pour la fabrication des tam-tams et des cymbales. Ils diffèrent essentiellement des procédés des Chinois qui sont publiés aujourd'hui pour la première fois.

(2) Les Chinois ont deux sortes d'étain, l'étain de montagne et l'étain de rivière. Tous deux se tirent de la province de *Kouang-si*.

(3) Il y a dans le texte chinois : de l'étain qui ne contienne pas la plus légère *vapeur de plomb*.

Pour fabriquer des tam-tams (*Lo*), etc., on prend huit livres de cuivre rouge qu'on allie avec deux livres d'étain. Si l'on veut fabriquer des clochettes ou des cymbales, le cuivre rouge et l'étain doivent être beaucoup plus purs et plus raffinés que pour les tam-tams.

Lorsqu'on veut fabriquer un tam-tam, *il ne faut pas le couler* sous la forme qu'il doit avoir, et le forger ensuite à coups de marteau.

On commence par fondre une feuille épaisse de métal, on la taille en rond, puis on la bat à coups de marteau.

Lorsqu'on veut battre un tam-tam, on étend sur le sol la feuille de métal arrondie, et, si l'instrument doit être d'une grande dimension, quatre à cinq ouvriers se rangent en rond et la frappent à coups de marteau.

De petite qu'elle était la feuille s'étend et s'élargit sous le marteau et ses bords se relèvent. Alors l'instrument commence à laisser échapper des sons qui imitent ceux d'une corde sonore. *Tous ces sons partent des points que le marteau a frappés* (1).

Au milieu de ce tambour de cuivre, on forme une bosse ou saillie arrondie, ensuite on la frappe, et les coups de marteau lui donnent le ton. On en distingue deux dans le tam-tam : le ton mâle et le *ton femelle.*

Le ton mâle et le ton femelle dépendent de la saillie

---

(1) Littéralement : « partent des points du marteau *froid.* » Le mot *froid* semble indiquer que le métal du tam-tam se bat à *chaud.* L'expérience a démontré que ce métal est cassant lorsqu'on le bat après laissé refroidir lentement.

plus ou moins grande que l'on doit donner, avec une précision rigoureuse, à la partie relevée en bosse, selon que l'on veut obtenir l'un ou l'autre.

En doublant les coups de marteau, on donne à l'instrument un ton grave (1).

Observations de M. Darcet sur la Note précédente.

Je ne trouve d'exact, dans la note qui m'a été communiquée sur la fabrication des tam-tams et des cymbales à la Chine, que la composition de l'alliage dont l'auteur chinois dit que ces instrumens sont formés.

J'ai analysé 7 tam-tams et 22 cymbales et je n'y ai jamais trouvé, au cent, qu'environ :

80	de cuivre.
20	d'étain.
100	

Il est vrai que l'on m'a communiqué, il y a cinq ou six ans, une lettre originale d'un missionnaire, qui an-

(1) Cet extrait de M. Julien, que nous avons communiqué à M. Darcet, a donné lieu aux observations suivantes qu'on ne lira pas sans intérêt, parce qu'elles font connaître la véritable fabrication du tam-tam et des cymbales. (Réd.)

nonçait à l'ancien ministre, M. Bertin, que les tam-tams contenaient, en outre du cuivre et de l'étain, huit centièmes de bismuth; mais les propriétés de cet alliage et les résultats des analyses citées plus haut prouvent que l'ouvrier a trompé le missionnaire en lui donnant ce renseignement.

Je regarde donc comme tout-à-fait prouvé que c'est au moyen d'un alliage formé avec 80 de cuivre et 20 d'étain qu'il faut fabriquer les tam-tams et les cymbales; mais cette connaissance est loin de suffire pour arriver à fabriquer ces instrumens; car cet alliage est cassant comme du verre, et, si on l'employait tel que le donne la fonte, il serait non-seulement impossible de le forger, mais même de se servir des instrumens simplement coulés avec cet alliage, sans les briser. C'est ce qui est arrivé à un tam-tam non trempé qui avait été fait à l'école de Châlons, pour le roi de Prusse, et au tam-tam de l'Opéra qui, s'étant fendu, avait été rougi pour le réparer avec la soudure d'argent.

L'alliage de 80 de cuivre et de 20 d'étain est si cassant, surtout à chaud, qu'il peut se pulvériser. Cet alliage a une grande densité; son grain est très fin et sa cassure est presqu'aussi blanche que celle du métal de cloche.

Les tam-tams et les cymbales ont, au contraire, une moindre pesanteur spécifique et une cassure fibreuse qui présente la couleur de l'alliage de 90 de cuivre et 10 d'étain employé pour la fabrication des canons.

Les morceaux de tam-tams et de cymbales, loin de se briser sous l'effort du pilon, s'y aplatissent et peuvent

d'ailleurs être ployés sans casser jusqu'à ce que les deux côtés du morceau forment entre eux un angle de 130 à 140 degrés.

Il suit évidemment de cette comparaison que les tam-tams et les cymbales ne peuvent pas être fabriqués comme le dit l'auteur chinois, et que ce n'est qu'au moyen d'un procédé particulier, *d'un tour de main*, que l'on peut employer l'alliage de 80 de cuivre et 20 d'étain dans cette fabrication.

J'ai fait connaître que *ce tour de main* consistait dans la *trempe* de l'alliage; et, en effet, cet alliage, élevé au rouge cerise sombre et plongé dans l'eau froide, prend aussitôt tous les caractères physiques que présentent les tam-tams et les cymbales; j'ai, d'ailleurs, fabriqué par ce procédé plus de 60 paires de cymbales, et la pratique a tout-à-fait justifié l'opinion qui vient d'être émise.

Remarquez d'abord qu'il n'est nullement parlé de la trempe dans la description chinoise; et cependant, sans cette opération, point de possibilité de fabriquer des tam-tams ou des cymbales. Quant à la confection de ces instrumens, pour tous ceux qui ont employé l'alliage de 80 de cuivre et 20 d'étain, il est, même en le trempant, absolument impossible de forger, et surtout d'emboutir cet alliage. Il faut donc regarder comme un conte fait à plaisir tout ce que l'auteur chinois dit relativement à la coulée de l'alliage en plaque et à l'emboutissage de cette plaque à coups de marteau.

Relativement à la fin de la note de la p. 330, il y a erreur de la part de M. Julien; car l'expérience prouve

que l'alliage de 80 de cuivre et de 20 d'étain est bien plus cassant à chaud qu'à froid, même quand on l'aurait laissé refroidir lentement.

En résumé, l'ouvrier chinois a trompé l'auteur de l'article, comme nos ouvriers trompent ou cherchent à tromper les curieux qui visitent les fabriques; et, quant aux procédés de fabrication des tam-tams et des cymbales, voici, je crois, l'idée que l'on doit s'en faire.

On fait forger en cuivre rouge ou en laiton le modèle de l'instrument que l'on veut fabriquer; on donne à ce modèle exactement les formes voulues, en y faisant pénétrer plus ou moins la panne du marteau sur les deux surfaces, de manière à y former la continuité d'enfoncemens sphériques, et de parties saillantes que l'on remarque sur les cymbales, et surtout sur les tam-tams. Le modèle achevé, on s'en sert pour faire un moule en sable, en potée ou en fonte. On compose un alliage contenant, au cent, 80 de cuivre pur et 20 d'étain fin; on coule cet alliage en lingot, on le fait refondre, et on en coule la pièce moulée.

Cette pièce, sortie du moule, est ébarbée; on la *trempe* comme on le fait pour l'acier. Si la pièce s'est voilée, en la plongeant étant rouge dans l'eau froide, on en rectifie la forme au moyen du marteau, et en la planant à petits coups. On lui donne le ton convenable, soit primitivement en forçant plus ou moins la *trempe*, soit ensuite en récrouissant la pièce par un martellage suffisant; on la gratte, au moyen d'un tour mal centré, comme on le fait pour les chaudrons

de cuivre ou de laiton, et l'instrument est alors terminé.

Voilà, en peu de mots, quelles sont les bases de l'art de fabriquer les tam-tams et les cymbales; quant aux détails de l'opération, ils ne peuvent trouver place dans une simple lettre : une époque viendra, j'espère, où, libre de mon temps, je pourrai rédiger et présenter à l'Académie l'art de fabriquer les instrumens de percussion, dont elle a bien voulu me confier la rédaction. En attendant, j'ai donné à l'école des-arts-et-métiers de Châlons et à d'autres fabricans, tous les renseignemens nécessaires pour organiser en France la fabrication des cymbales et des tam-tams; et j'espère que la prochaine exposition des produits de l'industrie prouvera que nous n'avons plus rien à désirer quant à la fabrication de ces instrumens.

Ce 29 janvier 1834.

Jours.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	maxim.	minim.	État du ciel à midi.	Vents à midi.
1	758,44	+12,5	77	757,70	+16,0	60	756,37	+15,2	65	753,20	+13,5	95	+16,0	+10,5	Couvert.	S. O.
2	760,70	+10,3	89	760,13	+12,8	72	758,48	+13,0	70	755,86	+[illegible]1,6	89	+13,0	+ 7,3	Nuageux.	S. O.
3	754,28	+10,5	76	754,88	+12,5	57	755,18	+12,7	48	757,20	+ 6,7	72	+12,7	+ 6,7	Nuageux.	O. N. O.
4	761,64	+ 6,3	90	761,80	+10,0	60	761,83	+ 9,1	53	764,14	+ 5,3	90	+10,0	+ 4,3	Nuageux.	O.
5	767,45	+ 4,0	96	767,45	+ 9,5	65	766,56	+10,7	55	765,67	+ 8,8	72	+10,7	+ 2,0	Nuageux.	O.
6	763,82	+10,0	90	763,18	+12,3	82	762,88	+12,0	88	760,65	+11,6	92	+12,3	+ 8,3	Couvert.	O.
7	757,95	+ 9,[illegible]	100	755,50	+12,6	75	750,40	+12,5	75	742,19	+11,2	100	+12,6	+10,2	Couvert.	S. O.
8	746,38	+ 3,8	99	748,73	+ 5,1	88	750,53	+ 8,0	65	753,72	+ 3,8	99	+ 8,0	+ 3,8	Nuageux.	N.
9	756,55	+ 3,5	82	757,65	+ 6,2	65	758,15	+ 6,8	51	761,20	+ 2,6	90	+ 6,8	+ 2,0	Nuageux	N. O.
10	764,40	— 0,3	93	764,56	+ 4,3	80	763,97	+ 5,8	70	764,48	+ 3,0	100	+ 5,8	— 1,8	Nuageux, brouillard.	S. E.
11	763,58	+ 2,2	92	763,16	+ 5,0	79	761,43	+ 5,7	74	762,62	+ 2,5	90	+ 5,7	+ 1,5	Couvert, brouillard.	S. E.
12	763,60	+ 2,8	90	763,58	+ 5,8	88	763,00	+ 8,3	68	763,94	+ 6,3	85	+ 8,3	+ 1,0	Couvert, brouillard.	S. E. faible.
13	763,72	+ 1,0	84	762,68	+ 3,0	80	762,25	+ 4,2	73	761,76	— 1,0	100	+ 4,2	— 1,3	Beau.	E.
14	761,50	— 1,3	95	760,90	+ 2,3	89	759,90	+ 5,0	80	760,20	+ 1,0	100	+ 5,0	— 2,8	Be u.	E.
15	757,40	+ 0,2	97	756,76	+ 1,7	87	756,26	+ 2,0	85	756,60	+ 1,2	94	+ 2,0	— 0,3	Couvert, brouillard.	E.
16	756,47	+ 2,8	99	756,3	+ 6,8	94	755,93	+ 8,5	93	756,86	+ 6,5	100	+ 8,5	+ ,0	Couvert brouillard.	S. E.
17	759,12	+ 7,0	99	759,40	+10,5	88	759,24	+11,5	82	761,10	+ 6,2	100	+11,5	+ 6,0	Très-nuageux, brouill.	S.
18	764,12	+ 2,8	100	764,60	+ 6,1	94	764,20	+ 6,6	99	765,07	+ 7,5	100	+ 7,5	+ 2,5	Couvert. brouill. épais	N. O.
19	764,23	+ 5,9	100	763,52	+ 7,1	99	762,52	+ 6,7	98	762,27	+ 5,5	98	+ 7,1	+ 5,5	Couvert, brouill. épais	E.
20	761,06	+ 5,3	100	760,93	+ 6,1	99	759,96	+ 6,1	99	760,35	+ 5,5	100	+ 6,1	+ 5,0	Couvert, brouillard	S. faible.
21	761,20	+ 4,0	93	7'0,84	+ 6,1	94	760,17	+ 8,2	92	760,07	+ 8,0	99	+ 8,2	+ 3,7	Couvert, brouillard.	S.
22	756,30	+ 9,5	94	754,94	+10,8	88	753,68	+11,3	84	751,63	+10,4	90	+11,3	+ 8,0	Couvert.	S. O.
23	751,32	+ 3,7	98	753,30	+10,5	81	752,84	+10,0	85	753,10	+ 8,0	100	+ 0,5	+ 8,0	Couvert, brouillard.	O. S. O.
24	752,68	+ 4,5	100	751,76	+ 7,6	91	750,68	+ 8,5	80	749,63	+ 4,6	97	+ 8,5	+ 4,3	Nuageux.	S.
25	750,45	+ 6,2	100	751,83	+ 6,5	95	753,07	+ 6,5	94	755,83	+ 3,0	97	+ 6,5	+ 3,0	Pluie, brouillard.	N.
26	762,00	+ 0,5	95	762,63	+ 3,8	89	7ᶜ2,14	+ 5,0	80	762,44	+ 1,3	100	+ 5,0	— 1,3	Nuageux brouillard.	O. S. O.
27	757,27	+ 1,2	90	755,32	+ 1,8	84	753,52	+ 2,0	85	751,73	+ 1,8	92	+ 2,0	+ 1,0	Couvert brouillard.	S. E.
28	749,74	+ 3,5	95	747,75	+ 7,6	90	743,[illegible]8	+ 8,5	90	735,88	+ 9,8	100	+ 9,8	+ 2,3	Nuageux, brouillard.	S. S. O.
29	746,29	+ 5,1	88	748,18	+ 7,2	75	749,46	+ 8,1	69	754,16	+ 5,7	89	+ 5,1	+ 4,2	Nuageux.	S. O.
30	760,06	+ 4,3	86	761,18	+ 7,5	73	762,10	+ 8,0	72	764,28	+ 4,5	92	+ 8,0	+ 4,0	Nuageux.	O.
1	759,16	+ 7,0	90	759,16	+10,1	70	758,44	+10,6	65	758,33	+ 7,8	90	+10,8	+ 5,3	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	761,48	+ 2,9	96	761,19	+ 5,4	90	760,47	+ 6,5	86	761,08	+ 4,1	97	+ 6,6	+ 2,0	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 4,345
3	754,73	+ 4,8	94	754,77	+ 6,9	86	754,15	+ 7,6	83	753,88	+ 5,7	96	+ 7,8	+ 3,7	Moyennes du 21 au 30.	Terrasse, 3,250
	758,46	[illegible]	93	758,37	+ 7,5	82	757,69	+ 8,2	78	757,76	+ 5,9	94	+ 8,4	+ 3,7	Moyennes du mois, +6,0.	

Mémoire sur le Tannin et les Acides gallique, pyrogallique, ellagique et métagallique;

PAR J. PELOUZE.

Mémoire présenté à l'Institut le 17 février 1834.

Il n'existe peut-être pas de matière organique sur laquelle il ait été fait autant de recherches que sur le tannin, et cependant c'est encore aujourd'hui l'un des corps dont l'histoire laisse le plus à désirer.

Il serait trop long d'énumérer les opinions si diverses qui ont été successivement émises sur sa nature, les méthodes plus ou moins compliquées, mais toujours défectueuses, que l'on a indiquées pour son extraction, et les propriétés quelquefois si contradictoires que l'on a dû lui assigner en raison même de son état d'impureté.

Je vais entrer immédiatement en matière en commençant par la description du procédé au moyen duquel j'obtiens le tannin.

Je me sers d'un appareil fort simple que MM. Robiquet et Boutron ont fait connaître dans leur mémoire sur l'huile essentielle d'amandes amères (*Ann. de Ph. et de Chim.*, t. XLIV). Cet appareil consiste en une allonge longue et étroite reposant sur une carafe ordinaire, et terminée à sa partie supérieure par un bouchon de cristal.

On introduit d'abord une mèche de coton dans la douille de l'allonge, et par-dessus, de la noix de galle réduite en poudre fine. On comprime très légèrement cette poudre, et lorsque son volume est égal à la moitié

de la capacité de l'allonge, on achève de remplir celle-ci avec de l'éther sulfurique du commerce. On bouche imparfaitement l'appareil et on l'abandonne à lui-même.

Le lendemain on trouve dans la carafe deux couches bien distinctes de liquide : l'une, très légère et très fluide, occupe la partie supérieure ; l'autre, beaucoup plus dense, de couleur légèrement ambrée, d'un aspect sirupeux, reste au fond du vase. On ne cesse d'épuiser la poudre de noix de galle que lorsqu'on s'est assuré que le volume de ce dernier liquide n'augmente plus sensiblement. Alors on verse les deux liqueurs dans un entonnoir dont on tient le bec bouché avec le doigt. On attend quelques instans, et lorsque les deux couches se sont reformées, on laisse tomber la plus pesante dans une capsule et l'on met l'autre de côté pour la distiller et en retirer l'éther qui en constitue la majeure partie. On lave à plusieurs reprises le liquide dense avec de l'éther sulfurique pur et on le porte ensuite dans une étuve ou sous le récipient d'une machine pneumatique. Il s'en dégage d'abondantes vapeurs d'éther et un peu de vapeur d'eau ; la matière augmente considérablement de volume, et laisse un résidu spongieux, comme cristallin, très brillant, quelquefois incolore, mais plus souvent d'une teinte légèrement jaunâtre.

C'est du tannin pur dont l'astringence est extrême et sans aucun mélange de saveur amère.

Quant au liquide surnageant le tannin sirupeux, je ne l'ai soumis qu'à un petit nombre d'essais, et me suis borné à constater qu'il était principalement formé d'éther, d'eau, d'acide gallique et d'un peu de tannin; mais il contient en outre des matières indéterminées.

De 100 parties de noix de galle on retire 35 à 40 parties de tannin par le procédé que je viens de décrire, et on l'obtient constamment pur.

Par les autres procédés, au contraire, les divers agens servant à son extraction lui font subir une altération toujours plus ou moins profonde, car le tannin est un des corps les plus altérables que l'on connaisse, et il est d'ailleurs accompagné, dans les végétaux, de matières colorantes dont il est extrêmement difficile, peut-être même impossible de le débarrasser complètement une fois qu'on en a opéré simultanément la dissolution. Le procédé indiqué ci-dessus ne présente aucun de ces inconvéniens, car non-seulement je n'emploie ni acides, ni alcalis, mais je n'opère même pas sur une dissolution de noix de galle.

C'est ici le lieu de remarquer l'influence que la configuration différente des vases peut exercer dans les résultats de certaines recherches chimiques, lorsque d'ailleurs les agens employés sont de même nature et en quantités semblables. Jamais, par exemple, il n'eût été possible d'obtenir le tannin avec l'éther seul et la poudre de noix de galle dans des vases ordinaires. Le liquide dense dont j'ai parlé plus haut serait toujours resté caché dans cette masse de poudre et n'aurait pu en être séparé par décantation.

Lorsqu'on substitue à l'éther aqueux de l'éther anhydre et de la noix de galle bien desséchée, on n'obtient pas de tannin, et quand, d'une autre part, on agite du tannin sec avec de l'éther distillé sur du chlorure de calcium, il s'en dissout une très petite quantité, et tout le reste se précipite à l'état pulvérulent, tandis

qu'avec l'éther aqueux on obtient, au bout de quelques instans, un liquide très dense entièrement semblable à celui de la couche qui se forme au fond de la carafe dans la préparation du tannin.

Ces diverses observations me paraissent conduire naturellement à la théorie suivante de l'extraction du tannin pur.

De tous les corps qui constituent la noix de galle, le plus soluble dans l'eau, celui qui a le plus d'affinité pour ce liquide est le tannin.

Lors donc qu'on vient à mettre en contact de la noix de galle en poudre très fine avec de l'éther aqueux, le tannin s'empare de l'eau contenue dans cet éther, forme avec elle et une certaine quantité d'éther, un sirop très dense qui peu à peu est poussé de l'allonge dans la carafe par les couches supérieures d'éther qui font, dans ce cas, l'office de piston; chose remarquable et qui s'explique également, les liqueurs sont à peine colorées, tandis que si on reprend le résidu de la noix de galle par l'eau distillée, on en extrait un liquide d'un rouge-brun qui contient en dissolution toutes les matières colorantes de cette même noix de galle.

Le tannin pur est incolore; il possède une saveur astringente portée au plus haut degré; il n'a pas d'odeur; l'eau le dissout en quantité très considérable; la dissolution rougit la teinture bleue de tournesol. Elle décompose les carbonates alcalins avec effervescence et forme avec la plupart des dissolutions métalliques des précipités qui sont de véritables tannates. Les sels de fer au *minimum* ne la troublent pas, mais elle précipite abondamment en bleu foncé par les mêmes sels peroxidés.

L'alcool et l'éther dissolvent le tannin, mais beaucoup moins bien que l'eau et en quantités d'autant plus faibles qu'ils se rapprochent davantage de l'état anhydre.

J'ai vainement essayé de le faire cristalliser; je n'ai pu y réussir, quoique j'aie employé pour cela un grand nombre de dissolvans et opéré avec tous les soins possibles. Examiné au microscope, il présente l'aspect d'un corps parfaitement homogène. Brûlé sur une lame de platine, il n'y laisse aucune trace de résidu.

Une dissolution concentrée de tannin est abondamment précipitée en blanc par les acides hydrochlorique, nitrique, phosphorique et arsénique; mais elle ne l'est pas par les acides oxalique, tartrique, lactique, acétique, citrique, succinique et sélénieux. Le gaz acide sulfureux ne produit pas non plus de précipité.

L'acide nitrique, chauffé avec le tannin, le décompose avec rapidité, produit beaucoup de vapeurs rutilantes et une abondante cristallisation d'acide oxalique.

Les sels de cinchonine, de quinine, de brucine, de strychnine, de codéine, de narcotine et de morphine forment avec la solution de tannin des précipités blancs peu solubles dans l'eau, mais très solubles dans l'acide acétique.

M. Wistock a annoncé que les sels de morphine, lorsqu'ils sont entièrement privés de sels de narcotine, ne sont pas précipités par l'infusion de noix de galle; mais je me suis assuré plusieurs fois que cette infusion, lorsqu'elle est récente, précipite, comme le tannin lui-même, les sels de morphine parfaitement purs, tandis qu'elle cesse de les précipiter, lorsqu'elle a été préparée depuis long-temps.

Cela tient sans doute à la présence de l'acide gallique qui se forme dans cette liqueur; au moins j'ai constaté qu'une solution froide de ce dernier acide dissout facilement le précipité formé dans les sels de morphine, soit par le tannin, soit par l'infusion de noix de galle elle-même.

Le tannin, versé dans une dissolution de gélatine en excès, y produit un précipité blanc, opaque, *soluble, surtout à chaud, dans la liqueur qui le surnage*, mais lorsqu'au contraire le tannin domine, le précipité, au lieu de se dissoudre quand on chauffe, se rassemble sous forme d'une espèce de membrane grisâtre et très élastique.

Dans les deux cas, le liquide filtré colore fortement en bleu les sels de fer au *maximum*.

J'avais pensé que la grande insolubilité du composé de tannin et de gélatine me fournirait un moyen de m'assurer de la pureté du tannin et de l'absence ou de la présence de l'acide gallique dans ce principe immédiat; mais cette insolubilité n'étant pas encore assez grande, j'eus recours à un autre moyen, qui me réussit complètement.

Ce moyen consiste à laisser en contact, pendant quelques heures, le tannin que l'on veut examiner, avec un morceau de peau dépilée par la chaux et telle qu'on l'introduit dans les fosses avec le tan. On agite de temps en temps, puis l'on filtre.

Lorsque le tannin est pur, il est absorbé en totalité par le morceau de peau; l'eau qui le tenait en dissolution ne produit pas le plus léger signe de coloration avec les sursels de fer, elle est sans saveur et ne laisse

aucun résidu par l'évaporation. Si, au contraire, le tannin est mêlé avec de l'acide gallique, n'en contînt-il que 4 à 5 millièmes de son poids, la liqueur colore très sensiblement les sels de fer en bleu. C'est le meilleur moyen, et peut-être le seul connu jusqu'ici, de s'assurer de la présence de cet acide dans le tannin.

Cette expérience est d'ailleurs intéressante en ce qu'elle fait voir qu'il existe une grande différence entre la gélatine et la peau, relativement à l'action que ces deux substances exercent sur le tannin. Le cuir ne peut, d'après cela, être considéré comme un composé de gélatine et de tannin, mais bien de cette dernière substance et de peau.

L'alumine en gelée que l'on agite avec une dissolution de tannin l'absorbe rapidement, et forme avec lui un composé très insoluble, car la liqueur filtrée ne bleuit pas les sels de fer; mais cette propriété est aussi partagée par l'acide gallique, et ne peut servir par conséquent à indiquer la pureté réciproque de ces deux substances.

Le tannin, séché à 120° dans une étuve et analysé dans l'appareil de M. Liebig, a donné les résultats suivans :

	Tannin.	Acide carbonique.	Eau.
I.	1,255	2,350	0,450
II.	0,629	1,173	0,248
III.	0,560	1,037	0,217
IV.	0,433	0,810	0,163

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.....	51,77	51,56	51,20	51,72
Hydrogène...	3,98	4,37	4,29	4,17
Oxigène.....	44,25	44,07	44,51	44,11
	100,00	100,00	100,00	100,00

Les rapports atomiques qui dérivent des analyses précédentes sont $C^6 H^6 O^4$, et conduisent à la composition suivante :

Carbone.......	1,18
Hydrogène.....	4,18
Oxigène.......	44,64
	100,00

La capacité de saturation du tannin a été obtenue en brûlant du tannate de plomb préparé en versant l'acétate neutre et le nitrate de plomb dans une dissolution de tannin en excès. Il se forme, dans ce cas, un précipité blanc abondant qui, lavé, séché à 120° et brûlé, donne le poids de l'atome du tannin :

I. 1,602 de tannate de plomb préparé avec l'acétate = 0,549 d'oxide de plomb.
II. 0,808 *id.* avec nitrate de plomb = 0,273 oxide.
I. Poids d'atome = 2672.
II. *id.* *id.* = 2732.

D'une autre part, 1 gramme de tannate de plomb a fourni 1,205 d'acide carbonique et 0,263 d'eau.

La formule $C^{18} H^{18} O^{12}$ donne pour poids atomique le nombre 2688,204.

En supposant, ce qui est fort vraisemblable, que le sel analysé était neutre, cette formule représente un atome de tannin.

Elle est d'ailleurs en accord parfait avec l'analyse du tannate de peroxide de fer.

M. Berzélius avait déjà trouvé pour le tannin la même formule et la même capacité que celles qui dérivent de mes expériences; mais il avait annoncé ses résultats comme susceptibles de révision, tant parce qu'il n'était pas certain de la pureté de son tannin, que parce que ses analyses avaient différé les unes des autres dans des limites qui ne lui permettaient pas de les considérer comme rigoureusement exactes.

1,073 de tannate de peroxide de fer obtenus en versant du persulfate de fer dans une dissolution de tannin, après avoir été bien lavés et séchés à 120°, furent brûlés à plusieurs reprises avec de l'aeide nitrique. Le résidu de peroxide de fer calciné au rouge pesait $0^{g},129$; d'où l'on tire le nombre 7959, qui représente la quantité de tannin combiné avec 1 atome de peroxide de fer. 1 atome de tannin pesant = 2688,198, 3 atomes = 2688,198 × 3 = 8064,594, nombre très rapproché de 7959 trouvé par expérience en décomposant le tannate de peroxide de fer. La formule de ce sel est donc :

$$Fe^{2} O^{3} (C^{18} H^{18} O^{12})^{3}.$$

Cette composition est remarquable en ce qu'elle fait voir que le tannin se comporte comme les acides les mieux définis, et se combine avec les divers oxides en suivant les mêmes lois de saturation.

C'est le pertannate de fer qui constitue, à proprement

parler, la base de l'encre ; car, outre qu'il n'existe que fort peu d'acide gallique dans les infusions récentes de noix de galle, le gallate de fer se décompose rapidement par l'ébullition avec l'eau.

Le tannate de protoxide d'antimoine se présente sous forme d'un précipité blanc, gélatineux, d'une grande insolubilité. Il est formé comme le tannate de fer, et représenté par la formule $Sb^2 O^3 T^3$.

Lorsqu'on abandonne à l'air une dissolution aqueuse très étendue de tannin, elle perd peu à peu sa transparence, et laisse précipiter une matière cristalline légèrement colorée en gris, dont l'acide gallique constitue la presque totalité. Il suffit, pour se procurer cet acide dans un état de pureté parfaite, de traiter la dissolution bouillante par un peu de noir animal.

Si l'expérience se fait dans un tube de verre gradué et avec le contact du gaz oxigène, ce gaz est absorbé lentement et remplacé par un volume égal d'acide carbonique. On voit, au bout de quelques semaines, la liqueur traversée par de nombreuses aiguilles cristallines et incolores d'acide gallique.

Si l'oxigène n'a pas d'accès dans la dissolution du tannin, on peut la conserver indéfiniment sans la moindre altération ; au moins, une semblable liqueur, abandonnée à elle-même, pendant plus de sept mois, dans une éprouvette sur le mercure, est encore aujourd'hui parfaitement incolore, et il ne s'y est pas formé d'acide gallique. M. Chevreul a fait une observation semblable sur l'infusion de noix de galle. Il a remarqué qu'elle n'a-

vait subi aucune espèce d'altération pendant l'espace de trois ans qu'il l'avait conservée dans un flacon bouché.

La noix de galle cède à l'eau environ 50 centièmes de matières solubles, dans lesquelles il y a environ 40 centièmes de tannin, et, d'après Richter, 3 $\frac{1}{2}$ d'acide gallique, et l'on sait cependant qu'elle peut fournir facilement la cinquième partie de son poids de ce dernier acide, quand on abandonne sa dissolution à une décomposition spontanée. Il faut donc que la majeure partie de l'acide gallique qu'on retire de la noix de galle n'y préexiste pas, et ce ne peut être assurément 5 à 6 centièmes de matière extractive qui donnent naissance à un acide si abondant. Ce raisonnement que je m'étais fait *à priori* et avant l'expérience que j'ai rapportée ci-dessus, s'accorde parfaitement avec tous les faits connus jusqu'ici. Aussi n'ai-je point été étonné de voir le tannin pur se transformer en acide gallique sous l'influence de l'air et de l'eau. Il est très probable que la petite quantité d'acide gallique qu'on peut retirer directement de la noix de galle par l'alcool concentré, provient d'une altération qu'elle éprouve pendant sa dessication au contact de l'air. Il n'est aucun chimiste qui ne sache que, de tous les procédés indiqués pour la préparation de l'acide gallique, les seuls qui en donnent des quantités considérables sont ceux dans lesquels on fait moisir pendant long-temps la noix de galle. Toutefois ces moisissures ne paraissent pas provenir du tannin lui-même, car, d'une part, la poudre de noix de galle épuisée de tannin par l'éther donne les mêmes moisissures, sans qu'il y ait production d'acide gallique; et d'une autre

part, les dissolutions aqueuses de tannin fournissent de l'acide gallique sensiblement pur.

Acide gallique.

On considère généralement en France comme de l'acide gallique pur la matière blanche, cristallisable, que l'on obtient en abondance par la décomposition spontanée que l'infusion de noix de galle éprouve à l'air. M. Berzélius ne partage pas cette opinion, et pense que l'acide précité est combiné chimiquement avec une certaine quantité de tannin dont on doit le débarrasser par la distillation pour l'obtenir pur.

M. Braconnot reconnut postérieurement au travail de M. Berzélius, que l'acide sublimé offre des caractères qui ne permettent pas de le confondre avec l'acide gallique ordinaire, et qui en font un corps particulier auquel il donne le nom d'acide pyrogallique. Cette divergence d'opinions sur la véritable nature de l'acide gallique est cause des nombreuses différences qu'on observe dans ce que les chimistes ont écrit sur ce sujet.

Les expériences et les analyses consignées dans ce mémoire sont en accord parfait avec la manière de voir de M. Braconnot. L'acide gallique change complètement de nature lorsqu'on le distille, et donne naissance à un acide pyrogéné différent du corps qui l'a produit autant par ses propriétés que par sa composition. Le nom d'acide pyrogallique, que lui a donné M. Braconnot, lui convient donc parfaitement; car il diffère autant de l'acide gallique que l'acide pyrocitrique, par exemple, diffère de l'acide citrique.

L'acide gallique pur, bien débarrassé de tannin, ne trouble pas la dissolution de gélatine. Il cristallise en longues aiguilles soyeuses, d'une saveur légèrement acidule et styptique, et qui exigent, d'après M. Braconnot, 100 parties d'eau froide pour se dissoudre. Il est plus soluble dans l'alcool; l'éther le dissout aussi, mais en moindre quantité.

Il forme dans la dissolution de persulfate de fer un précipité d'un bleu foncé, beaucoup plus soluble que ne l'est le tannate de peroxide de fer. Ce précipité se dissout lentement à froid dans la liqueur au sein de laquelle il s'est formé. Celle-ci se décolore presque complètement au bout de quelques jours; l'acide sulfurique reprend peu à peu la majeure partie de l'oxide de fer à l'acide gallique, et ce dernier cristallise dans la liqueur ramenée au *minimum* par la destruction d'une certaine quantité d'acide gallique.

La même chose se produit en quelques minutes lorsqu'on fait bouillir la liqueur; et, dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique. Le tannin manifeste aussi une semblable réaction. Dans tous les cas, le cyanoferrure de potassium produit dans les liqueurs un précipité verdâtre qui annonce une réduction du persulfate de fer.

L'acide gallique ne trouble pas la dissolution des sels à base d'alcalis végétaux. Il forme avec les eaux de baryte, de strontiane et de chaux des précipités blancs qui se redissolvent dans un excès d'acide et cristallisent en aiguilles prismatiques, satinées, inaltérables à l'air.

Ces sels, comme l'a remarqué M. Chevreul, prennent des couleurs très variées, depuis le vert jusqu'au rouge foncé, et se détruisent quand on les expose à

l'influence simultanée de l'air et d'un excès de base.

La potasse, la soude et l'ammoniaque forment avec l'acide gallique des sels très solubles, parfaitement incolores, tant qu'on les conserve à l'abri du contact de l'oxigène, mais qui prennent une couleur brune très foncée lorsqu'on fait intervenir ce gaz, dont une quantité très notable est absorbée.

Versés dans une solution d'acide gallique, l'acétate et le nitrate de plomb y produisent un précipité blanc dont l'air n'altère pas la couleur.

L'acide gallique, dissous dans l'eau et abandonné à lui-même dans des vases ouverts, se décompose. Il s'y produit des moisissures et une matière noire que M. Dobereiner considère comme de l'ulmine. Cette altération est nulle dans des vases hermétiquement fermés.

Les cristaux d'acide gallique, exposés à une douce chaleur, perdent de l'eau et subissent une espèce d'efflorescence.

2g,000 chauffés à 120° ont perdu 0g,189 d'eau = 9,45 pour cent.

Le même acide, desséché et soumis à l'analyse, a donné les résultats suivans :

	Acide sec.	Acide carbonique obtenu.	Eau.
I.	0,644	1,170	0,218
II.	0,362	0,658	0,116
III.	0,426	0,772	0,140

Ces nombres, exprimés en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.
Carbone......	50,23	50,25	50,10
Hydrogène.....	3,75	3,55	3,64
Oxigène	46,02	46,20	46,26
	100,00	100,00	100,00

1° 1g,017 de gallate de plomb ont fourni 0,572 de protoxide.

2° 1,183 en ont donné 0,675.

D'où l'on tire les nombres 1084,8 et 1049 pour le poids d'atome de l'acide gallique.

D'une autre part, 1,310 de gallate de plomb ont fourni 0,190 d'eau et 1,020 d'acide carbonique.

Si on en déduit l'oxide de plomb, on trouve la composition suivante pour l'acide qui y était combiné :

Carbone......	49,56
Hydrogène....	3,70
Oxigène......	46,74
	100,00

Cette composition est la même que celle de l'acide gallique séché à 120°. Elle correspond à la formule $C^7 H^6 O^5$, qui elle-même s'accorde avec le poids d'atome trouvé par l'expérience.

En effet,

C^7	535,066	49,89
H^6	37,438	3,49
O^5	500,000	46,62
	1072,604	100,00

100 parties d'acide gallique cristallisé perdent, par la dessication, 9,45 d'eau, ce qui correspond à 1 atome. Ces cristaux ont donc la formule $C^7 H^6 O^5 + H^2 O$, et lorsqu'ils ont été desséchés, ils se combinent intégralement avec les bases.

L'action de la chaleur sur l'acide gallique est extrêmement remarquable, non-seulement par la nature des produits qui naissent de cette action, mais encore par les résultats entièrement différens qu'amène une variation à peine sensible dans l'intensité de cet agent. Elle jette la plus vive lumière sur la véritable nature de l'acide gallique, sur ses rapports avec le tannin, l'acide pyrogallique, et un nouvel acide à la découverte duquel l'étude long-temps suivie de cette réaction m'a conduit.

Lorsqu'on introduit de l'acide gallique sec dans une cornue de verre dont le col est fortement incliné et qu'on tient plongée dans un bain d'huile, on remarque que, quelques instans après que le thermomètre maintenu dans le bain marque 210 à 215°, il se manifeste un dégagement abondant d'un gaz, qui n'est autre chose que de l'acide carbonique parfaitement pur, et qu'en même temps le dôme de la cornue se recouvre d'une multitude innombrable de lames cristallines d'une blancheur éclatante. Du reste, pas la plus légère trace d'eau, ni de matières empyreumatiques; et, dans la cornue, un résidu à peine pondérable, quelquefois tout-à-fait nul.

Si, au lieu de porter la température de la cornue à 215°, on l'élève, le plus rapidement possible, à 240 ou 250°, si on fait bouillir l'huile, il se forme encore de l'acide carbonique pur; mais, au lieu de cristaux sublimés dont il ne se produit plus la plus légère quantité,

on voit apparaître de l'eau qui ruisselle le long des parois de la cornue, et l'on trouve dans le fond de ce vase une masse considérable d'une matière noire, brillante, insoluble, sans saveur, qu'on prendrait, au premier aspect, pour du charbon, mais qui est un véritable acide, susceptible de se combiner avec diverses bases, de les saturer complètement, et se dissolvant à froid et sans résidu dans une faible dissolution de potasse ou de soude.

La matière blanche, sublimée à 215°, est l'acide pyrogallique pur.

Je désignerai la matière noire sous le nom d'*acide métagallique*, et décrirai plus loin ses propriétés.

Le premier est représenté par la formule $C^6 H^3 O^3$.

Le rapport des élémens du second est exprimé par $C^6 H^4 O^2$.

Ainsi, dans un cas, lorsqu'on chauffe l'acide gallique à 215°, il se transforme entièrement en acide carbonique et en acide pyrogallique purs; et, dans l'autre cas, quand on le soumet à la température de l'huile bouillante, on le change en eau, en acide carbonique et en acide métagallique.

Ces transformations sont aussi nettes que les deux équations suivantes qui les représentent:

1° A 215°, $C^7 H^3 O^5 = C O^2 + C^6 H^3 O^3$.

2° A 250°, $C^7 H^3 O^5 = C O^2 + H^2 O + C^6 H^4 O^2$.

Les phénomènes que manifeste l'acide gallique sont donc exactement du même ordre que ceux que présente l'acide méconique, lorsqu'on le soumet, comme le premier, à l'influence d'une température modérée.

M. Robiquet a fait voir que ce dernier acide dégage

abondamment de l'acide carbonique pur, soit lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, soit lorsqu'on l'expose à une température sèche de 220°; et que, dans les deux cas, il en résulte un nouvel acide différent de celui qui l'a produit par ses propriétés, et qu'on peut représenter, d'après les analyses de M. Liebig, par l'acide méconique moins une certaine quantité d'acide carbonique. Le nouvel acide, à une température un peu plus élevée, vers 250°, laisse encore dégager une nouvelle quantité de gaz carbonique, et produit un troisième acide que M. Robiquet, qui l'a découvert, a nommé acide *pyroméconique*.

L'étude bien suivie de l'action de la chaleur sur le tannin devenait dès-lors fort importante à connaître, et pouvait à son tour éclairer vivement l'histoire chimique de cette singulière substance.

En le soumettant à la température de l'huile bouillante, j'ai constaté qu'il ne se formait que de l'*eau*, de l'acide carbonique pur et un résidu abondant d'acide métagallique également pur.

Si on ne chauffe le tannin que vers 210 à 215°, on obtient encore de l'acide carbonique, de l'acide pyrogallique et un résidu considérable d'acide métagallique, c'est-à-dire les mêmes produits que ceux que l'on obtient avec l'acide gallique, avec cette seule différence qu'on ne peut éviter avec le tannin la production d'une quantité très notable d'acide métagallique, quelques soins que l'on apporte à maintenir la température stationnaire et aussi basse que le comporte la réaction. Cela tient sans doute à ce que la formation de l'eau précède de quelques degrés celle de l'acide pyrogallique; et, dans ce cas, l'acide métagallique, qui n'est autre

chose que ce dernier acide moins une certaine quantité d'eau, peut seul se produire.

Quoi qu'il en soit, les seuls produits auxquels donnent naissance l'acide gallique et le tannin par l'application d'une chaleur modérée, sont de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide métagallique et de l'acide pyrogallique.

Quant à ce dernier, si on l'expose à quelques degrés au-dessus de son point d'ébullition, il ne donne que de l'eau et de l'acide métagallique, sans aucune trace d'acide carbonique.

Je ne me suis pas borné à constater la formation de ces divers produits, je les ai dosés avec le plus de soin possible et me suis assuré que les équations suivantes représentent exactement les résultats de l'expérience.

$$\underbrace{C^{36} H^{36} O^{24}}_{\text{Tannin.}} = \underbrace{C^{33} H^{22} O^{11}}_{\text{Acide métagallique.}} + \underbrace{C^{3} O^{6}}_{\text{Acide carbon.}} + \underbrace{H^{14} O^{7}}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{C^{6} H^{6} O^{3}}_{\text{Acide pyrogallique.}} = \underbrace{C^{6} H^{4} O^{2}}_{\text{Acide métagallique.}} + \underbrace{H^{2} O}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{C^{7} H^{6} O^{5}}_{\text{Acide gallique.}} = C O^{2} + C^{6} H^{6} O^{3}.$$

$$C^{7} H^{6} O^{5} = C O^{2} + H^{2} O + C^{6} H^{4} O^{2}.$$

Qu'il me soit permis d'insister ici sur la nécessité de mesurer exactement la température à laquelle on soumet les substances organiques, et sur la nécessité non moins grande de l'appliquer graduellement.

Jusqu'ici on avait bien étudié l'action du feu sur le tannin et l'acide gallique; mais, pour n'avoir pas tenu compte de cette température, pour ne l'avoir pas graduée convenablement et maintenue uniforme et stationnaire, on n'a pas obtenu les résultats si nettement définis que j'ai annoncés et que tous les chimistes qui répéteront mes expériences retrouveront, j'en suis certain, avec la plus grande facilité.

La meilleure manière, la seule qui soit rationelle d'étudier l'action de la chaleur sur une substance organique, consiste à maintenir cette substance dans un bain dont on élève la température avec lenteur et uniformité. Aussitôt la manifestation d'un phénomène quelconque, on arrête immédiatement le feu, on le maintient au même degré pendant toute la durée de ce même phénomène. On recueille les produits, on les examine, puis on reprend ceux qui sont fixes et on les chauffe encore jusqu'à ce qu'on remarque la production de quelque nouveau phénomène.

C'est en opérant de la sorte, d'abord sur le tannin et les acides gallique et pyrogallique, et ensuite sur quelques autres substances, que je suis arrivé à la découverte d'une loi générale sur la production des acides pyrogénés, loi dont j'ai eu l'honneur d'entretenir l'Académie des sciences, et qui m'a conduit à de nouveaux résultats qui simplifient singulièrement un des points jusqu'ici les plus obscurs de la chimie organique.

Acide ellagique.

Je n'ai pu m'en procurer qu'une quantité très petite.

Il se forme, comme l'a le premier observé M. Chevreul, quand on expose à l'air une infusion de noix de galle et s'en dépose en même temps que l'acide gallique. En lavant leur mélange avec de l'eau bouillante, on dissout ce dernier, et l'acide ellagique, repris par une eau de potasse et précipité par un acide, peut être considéré comme pur.

Chauffé à 120°, l'acide ellagique perd 11,7 pour 100 de son poids d'eau.

0g,440 d'acide sec ont donné 0,888 d'acide carbonique et 0,107 d'eau.

0,424 = 0,868 d'acide carbonique et 0,095 d'eau, d'où

	1°	2°
Carbone......	55,80	55,69
Hydrogène....	2,66	2,48
Oxigène......	41,54	41,83
	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule $C^7 H^4 O^4$, et en admettant que cette formule représente 1 atome, les cristaux d'acide ellagique sont représentés par $C^7 H^4 O^4 + H^2 O$. Cet acide ne diffère donc de l'acide gallique que par un atome d'eau. L'expérience suivante peut être considérée comme une confirmation complète de l'analyse.

Après avoir lavé, à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante, le dépôt cristallisé formé dans une infusion de noix de galle, je traitai le résidu par de la potasse caustique, et après filtration, je saturai la liqueur par de l'acide hydrochlorique, afin de décomposer l'ellagate

et d'en précipiter l'acide ; mais, au lieu d'obtenir de l'acide ellagique, j'obtins une abondante cristallisation d'acide gallique.

Je crus que je pourrais reproduire le même phénomène avec d'autre acide ellagique, et lui faire prendre ainsi ce qui lui manque d'eau pour se transformer en acide gallique; mais je ne pus réussir, je reproduisis constamment l'acide ellagique. Toutefois, je ne doute pas qu'en répétant plusieurs fois l'expérience, en faisant varier, soit la concentration des liqueurs, soit leur degré d'acidité ou d'alcalinité, on ne reproduise le phénomène tel que je l'ai annoncé.

Le manque de matière m'empêcha de donner suite à ces expériences.

Acide pyrogallique.

C'est, comme l'indique son nom, l'acide qui résulte de l'action de la chaleur sur l'acide gallique. J'ai déjà fait remarquer que la température nécessaire à sa production est celle de 210 à 220°, et que lorsqu'on dépasse ce terme, qu'on va, par exemple, jusqu'à 240 ou 250°, on n'en obtient plus la moindre trace, et qu'il est remplacé alors par un acide que j'ai appelé *métagallique.* Sa préparation exige donc beaucoup de précautions. Le mieux est de la faire dans un bain d'huile dans lequel sont placés une cornue en verre à demi remplie d'acide gallique et un thermomètre pour accuser sans cesse la température du bain.

L'acide pyrogallique, ainsi obtenu par sublimation, est d'une blancheur comparable à celle de la neige, sous

forme de lames ou d'aiguilles très allongées, excessivement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther sulfurique.

Sa réaction sur le papier bleu de tournesol est très faible, et la teinte rouge qui en résulte à peine visible.

Il entre en fusion vers 115°, et en ébullition vers 210°. Sa vapeur est incolore et très légèrement piquante.

A 250°, il noircit fortement, laisse dégager de l'eau et donne un résidu abondant d'acide métagallique.

La potasse, la soude et l'ammoniaque forment avec l'acide pyrogallique des sels très solubles dans l'eau. Celui de potasse cristallise en tables rhomboïdales d'une grande blancheur.

L'acide pyrogallique ne trouble pas les eaux de baryte et de strontiane, et ne se colore sous l'influence des oxides solubles que lorsqu'on fait intervenir l'action de l'oxigène.

Le persulfate de fer versé, soit à froid, soit à chaud, dans une solution d'acide pyro-gallique, est instantanément ramené au *minimum*, et la liqueur prend une très belle teinte rouge, sans laisser déposer la plus légère trace de précipité. Il ne se forme pas d'acide carbonique, comme cela a lieu pour le tannin et l'acide gallique.

Si, au lieu d'acide libre, on prend un pyro-gallate ou du peroxide de fer hydraté, on obtient une liqueur et un précipité d'une couleur bleue très intense.

Les cristaux d'acide pyro-gallique, en fondant, ne diminuent pas de poids. Ceux qui proviennent de la distillation ménagée du tannin offrent la même composition et les mêmes propriétés que ceux que l'on obtient en sublimant l'acide gallique.

Acide pyrogallique.		Acide carbonique.	Eau.
I.	0,583	1,205	0,256
II.	0,880	1,830	0,386
III.	1,160	2,425	0,500

Ce qui donne en centièmes :

	I.	II.	III.
Carbone.....	57,14	57,49	57,80
Hydrogène...	4,86	5,86	4,78
Oxigène.....	38,00	37,65	37,42
	100,00	100,00	100,00

Les deux premières analyses ont été faites avec de l'acide provenant de l'acide gallique ; la troisième avec de l'acide fourni par la distillation du tannin.

La formule $C^6 H^6 O^3$ se déduit de ces trois expériences. C'est la même que celle qu'a donnée M. Berzélius, il y a déjà un grand nombre d'années ; mais il n'avait opéré que sur de l'acide provenant de la distillation de l'acide gallique ; celui que fournit le tannin n'avait point été analysé jusqu'ici. Plusieurs chimistes avaient même émis l'opinion qu'il différait de l'acide pyro-gallique.

Sa capacité de saturation, déduite de l'analyse du sel de plomb neutre, m'a fourni, dans deux expériences, les nombres 791 et 795, qui sont très rapprochés de ceux qu'indique la théorie ; en effet,

$C^6 =$	458,628	57,61
$H^6 =$	37,438	4,70
$O^3 =$	300,000	37,69
	796,066	100,00

Acide métagallique (1).

On se procure ce nouvel acide en soumettant le tannin ou l'acide gallique à une température de 250°. Il reste dans le vase distillatoire sous forme d'une masse noire, très brillante, insipide et complètement insoluble dans l'eau. La potasse, la soude, l'ammoniaque et la glucine le dissolvent avec facilité. Un acide versé dans la liqueur en précipite des flocons noirs, qui présentent la même composition que celle de l'acide obtenu par la voie sèche.

Le métagallate de potasse, obtenu en faisant bouillir une dissolution alcaline avec un excès d'acide métagallique en gelée, a une réaction neutre sur les couleurs végétales. Il forme des précipités noirs avec les sels de plomb, de fer, de cuivre, de magnésie, de zinc, d'argent, de chaux, de baryte et de strontiane.

L'acide métagallique dégage avec effervescence l'acide carbonique des carbonates de potasse et de soude, mais il est sans action sur le carbonate de baryte, et même sur l'eau de baryte, sans doute en raison de son extrême insolubilité et de celle non moins grande du métagallate de baryte.

0,285 d'acide métagallique obtenus par la distillation de l'acide gallique, ont donné 0,693 d'acide carbonique et 0,101 d'eau.

0,380 *id.*, provenant du tannin, ont fourni 0,123 d'eau et 0,920 d'acide carbonique.

---

(1) Cet acide pourrait être aussi appelé mélogallique, dénomination qui aurait l'avantage de rappeler sa couleur noire.

0,458 du même acide, dissous dans la potasse, précipité par l'acide hydrochlorique, lavé et séché à 120°, ont donné 1,110 d'acide carbonique et 0,158 d'eau.

Ces nombres correspondent à ceux qui suivent :

	I.	II.	III.
Carbone......	67,25	66,94	67,01
Hydrogène....	3,92	3,85	3,82
Oxigène......	28,33	29,21	29,17
	100,00	100,00	100,00

La formule $C^6\ H^4\ O^2$ va très bien avec ces trois analyses. Elle est d'ailleurs en parfaite harmonie avec les phénomènes qui naissent de l'action de la chaleur sur les acides gallique, pyrogallique et le tannin.

0,780 de métagallate d'argent ont donné une quantité d'argent correspondant à 0,420 d'oxide; d'où l'on tire le poids 1243 pour le poids de l'atome de l'acide métagallique.

1,273 du même sel d'argent = 0,170 d'eau et 1,592 d'acide carbonique; en faisant la déduction de l'oxide, on trouve que la composition de l'acide métagallique dans le sel d'argent est représenté par les nombres suivans :

Carbone......	=	72,86
Hydrogène....	=	3,18
Oxigène......	=	23,96
		100,00

La formule théorique déduite de cette analyse est :

C^{12}	=	917,256	73,10
H^{6}	=	37,438	2,98
O^{3}	=	300,000	23,92
		1254,694	100,00

L'atome de l'acide métagallique indiqué par la formule $C^{12}\,H^{8}\,O^{4}$, quand il est isolé, devient $C^{12}\,H^{6}\,O^{3}$, lorsqu'on l'analyse dans les sels, c'est-à-dire que la saturation lui fait perdre 1 atome d'eau.

M. P. Boullay a annoncé, il y a déjà quelques années, que l'ulmine présentait la même composition que l'acide pyrogallique avec lequel elle était isomérique. Comme il m'importait beaucoup de connaître les véritables rapports qui existent entre ces deux corps, j'ai analysé l'ulmine avec beaucoup de soin, mais je lui ai trouvé une composition fort différente de celle que lui avait assignée M. Boullay.

Elle contient beaucoup plus de carbone et d'hydrogène que n'en a trouvés ce chimiste. La cause de la différence de ses analyses et des miennes tient à l'extrême difficulté que l'on éprouve à brûler l'ulmine. Cette difficulté est telle, qu'il faut une température rouge presque blanche et long-temps soutenue pour la vaincre.

M. Boullay, qui conservait quelques doutes sur l'exactitude de ses analyses, allait les reprendre, lorsque je lui ai communiqué mes résultats. Il avait d'ailleurs signalé lui-même combien il est difficile d'opérer la combustion de l'ulmine.

Quand on expose à l'influence simultanée de l'air e d'un excès d'alcali, le tannin, l'acide gallique et l'acide

pyrogallique, ces matières se détruisent avec rapidité, et se transforment en une substance colorante rouge qui reste en dissolution avec une certaine quantité d'acide carbonique toujours beaucoup plus faible que le poids de l'oxigène absorbé.

M. Chevreul est le premier qui ait attiré l'attention des chimistes sur ce fait remarquable.

La matière colorante qui se produit dans ces diverses circonstances paraît être la même, et ne se précipite pas de la dissolution, lorsqu'on traite celle-ci par un acide.

On peut l'obtenir à l'état de liberté en saturant par l'acide hydrochlorique la liqueur rouge alcaline, évaporant à sec et traitant le résidu par l'alcool. La matière colorante seule se dissout.

Dans un prochain mémoire, je traiterai de ses propriétés, ainsi que de l'ulmine, qui paraît se rapprocher d'elle sous plusieurs rapports. Je me propose également de poursuivre l'examen des diverses espèces de tannin, et de voir si les substances que l'on a désignées sous ce nom existent réellement, ou si elles ne sont pas plutôt des combinaisons d'un seul et même tannin avec des matières organiques variables faisant fonction de bases.

En résumant les principaux faits rapportés dans ce mémoire, j'arrive aux conclusions suivantes :

Le tannin peut être obtenu avec facilité, en abondance et dans un état de pureté complète, par le procédé que j'ai fait connaître.

C'est un acide dont la composition est fort simple, qui se combine intégralement avec les différentes bases, les sature, et forme avec elles des sels parfaitement définis.

L'acide gallique ne préexiste pas dans la noix de galle; il est le produit de l'action de l'air sur le tannin qu'elle renferme.

A une température de 215°, l'acide gallique se transforme en acide carbonique et en acide pyrogallique purs, de telle sorte qu'un atome de ce dernier, plus 1 atome de gaz carbonique, représente exactement 1 atome d'acide gallique.

L'acide ellagique ne diffère de l'acide gallique que par 1 atome d'eau, et peut, en s'hydratant, devenir lui-même acide gallique.

A son tour, l'acide pyrogallique peut se transformer par l'action de la chaleur en eau et en acide métagallique.

La place du tannin, qu'il serait plus convenable d'appeler *acide tannique*, est marquée à côté de l'acide gallique lui-même. Il existe entre eux une grande analogie, relativement à l'action de la chaleur et à celle des bases s'exerçant sous l'influence de l'air. Peut-être ont-ils un radical commun; mais, sans s'arrêter à des hypothèses plus ou moins vagues, ce sont, dans l'état actuel de la science, deux acides différens,

Le tannin pourra devenir un médicament précieux, car il doit être aux végétaux astringens ce que le quinine, par exemple, est au quinquina.

La facilité avec laquelle il peut être obtenu le fera sans doute substituer, comme réactif, à l'infusion de noix de galle dont la couleur brune foncée et la constitution complexe peuvent altérer, dans certains cas, la netteté d'un résultat.

Mémoire sur quelques cas de Paralysie traités au moyen de l'Électricité produite par des appareils voltaïques;

PAR LE PROFESSEUR E. MARIANINI.

(Tiré de la *Bibliothèque universelle.*)

L'usage des électro-moteurs pour la guérison de la paralysie remonte au temps de la découverte de ces appareils; mais, soit négligence, soit manque de persévérance, ce moyen curatif a plus souvent été conseillé que mis en action.

Ayant eu l'occasion de traiter une personne affectée de paralysie, et ce traitement ayant été suivi des plus heureux résultats, on m'adressa dans la suite plusieurs autres malades. Le but de ce mémoire est de faire connaître la marche que j'ai suivie dans l'application de l'électricité; heureux si je pouvais contribuer au soulagement de l'humanité et à l'avancement de la science sur un point aussi important.

Guérisons entreprises avec succès.

(1) La comtesse M. Fenaroli Sandi, âgée de 23 ans, était le 5 mai 1827 dans une réunion où elle paraissait en pleine santé. Elle se leva pour traverser le salon, et après

avoir fait quelques pas, elle tomba par terre. Lorsqu'elle voulut se relever, elle s'aperçut qu'elle avait perdu l'usage de ses jambes, et que toute sensibilité avait disparu dans cette partie de son corps. Je fus appelé le 25 juin pour la première fois, après qu'on avait déjà eu recours à plusieurs habiles médecins dont les soins avaient été sans succès.

La malade n'éprouvait aucune sensation depuis l'extrémité des orteils jusqu'aux genoux, quel que fût l'objet avec lequel on la touchât, qu'il fût chaud ou froid, pointu ou tranchant, etc. Seulement lorsqu'on lui touchait la plante des pieds, elle éprouvait une légère sensation suivie de quelque mouvement, le seul que l'on pût observer. Aucune autre partie du pied, ou de la jambe, n'était susceptible d'un mouvement volontaire.

Le traitement fut commencé avec une pile voltaïque composée de 58 disques de cuivre et d'autant de zinc. Chaque paire était séparée de la suivante par une rondelle de drap trempée dans de l'eau salée. Une bande de plomb, qui partait du pôle positif, vint entourer la jambe à l'endroit où la paralysie l'avait atteinte, et une bande semblable à la précédente, partant du pôle négatif, aboutissait à une p'aque d'étain qu'on plaçait entre le coude pied et les orteils, chaque fois que l'on voulait donner la secousse.

Je fis d'abord donner 150 secousses à l'une des jambes, et ensuite un nombre égal et de la même manière à l'autre jambe, puis à toutes les deux simultanément 300 secousses, en faisait communiquer un des pieds avec le pôle positif de l'appareil et l'autre avec le pôle négatif. Je mettais un intervalle d'une ou deux secondes entre

chaque secousse, et un repos de deux ou trois minutes après en avoir donné 40 ou 50. Les contractions musculaires étaient plus ou moins sensibles au tact, et elles étaient accompagnées d'une légère flexion des doigts. Lorsque le fluide électrique circulait d'un pied à l'autre, la contraction était accompagnée d'un mouvement des pieds de dehors en dedans, et d'une légère distension de ces mêmes membres.

Dans l'intervalle d'une série de secousses à l'autre, je faisais quelquefois électriser la malade à *courant*, ou à *circuit*, selon les expressions que j'ai employées, c'est-à-dire en fermant la communication pendant quelques instans. D'autres fois je l'électrisais à *poncture;* cela s'opérait en mettant l'extrémité de la bande de plomb qui communiquait avec le pôle négatif et qui se terminait en pointe aiguë, en contact avec l'endroit de la jambe dont la peau me paraissait la plus délicate, et après qu'elle avait été humectée d'eau salée. La malade sentait alors une légère douleur semblable à celle qu'occasionerait une piqûre. Cette sensation fut la première qu'elle éprouva depuis le commencement de la maladie. La pointe de la bande n'occasionait pas la plus légère coupure, et lorsqu'elle ne communiquait pas avec l'électromoteur, la malade n'éprouvait aucune sensation.

Ce traitement s'accomplissait en un peu plus d'une heure, et il fut répété sans variation les 26, 27 et 28 juin.

Le 29, je portai à 75 le nombre des élémens de la pile. La sensation produite par les secousses devint alors assez désagréable pour qu'il fallût envelopper d'une toile humide la jambe à laquelle on appliquait la bande de plomb.

Les commotions étaient un peu plus fortes, et les piqûres un peu plus vives. Cela dura jusqu'à la fin de juillet ; je substituai alors à l'appareil dont j'avais fait usage, un appareil à couronne de cent tasses. La superficie mouillée des plaques était d'environ trois centimètres carrés, et le conducteur liquide était de l'eau de mer, à laquelle j'avais ajouté un peu de sel. Les commotions produites par cet appareil étaient plus fortes et plus vivement senties. Depuis ce jour, le nombre de secousses fut porté à 800, et aucun changement n'eut lieu dans l'électromoteur, si l'on excepte l'addition d'une nouvelle quantité de sel dans le liquide conducteur tous les quatre ou cinq jours, et le changement des plaques qui s'étaient oxidées, contre d'autres plus polies.

Quoique la comtesse eût trouvé que son état faisait quelque progrès vers le mieux depuis les premiers essais, je n'obtins des indices évidens d'amélioration que depuis le 6 juillet, c'est-à-dire douze jours après avoir commencé le traitement. Le 8, la malade éprouva un sentiment de démangeaison ; le 9, elle s'aperçut par le toucher que son pied était en contact avec un corps mouillé ; le 12, elle put exécuter, quoique avec peine, les mouvemens ordinaires du pied ; le 13, les *ponctures* lui causèrent de la douleur, quoiqu'elles ne fussent faites qu'avec cinq paires. Les contractions musculaires causées par cinquante paires, étaient plus fortes ce jour-là que celles qui étaient causées précédemment par cent. Le 14, la malade sentait l'attouchement de la bande de plomb, quoique celle-ci ne fût pas en communication avec l'électromoteur. Depuis ce jour, j'abandonnai la

poncture. Le matin du 15, la comtesse put sortir à pied, mais soutenue et avec fatigue.

Le 16, elle distinguait si l'objet, avec lequel on touchait ses jambes, était chaud ou froid, lisse ou rude, mouillé ou sec; elle put aussi faire sept ou huit pas sans soutien. Dès-lors l'amélioration de sa santé fut progressive et prompte; le 22, elle marchait sans fatigue, et fut électrisée pour la dernière fois.

Il semble évident qu'au moins une partie de cette guérison doit être attribuée à l'usage des électromoteurs.

(2) Madame S. Muja, jeune femme de 29 ans, était depuis quatre ans paralytique du côté gauche, par suite d'une longue et grave maladie nerveuse, sans que les moyens médicaux eussent le moins du monde amélioré son état. Ayant entendu parler de la guérison de la comtesse Sandi, elle désira entreprendre le même traitement. Son état, lorsque je la vis en octobre 1827, était semblable, d'après ce qu'elle me dit, à celui dans lequel elle s'était trouvée dès les premiers jours de la maladie. Le bras gauche pouvait exécuter tous les mouvemens ordinaires, mais avec lenteur et difficulté; il en était de même de la cuisse, de la jambe et du pied: mais il était certains mouvemens auxquels ces membres se refusaient absolument; tels étaient ceux de plier le genou et de soulever la jambe; en sorte qu'elle pouvait bien se dresser sur ses pieds, et même passer d'une place à une autre sans soutien, mais en traînant toujours son pied gauche sur le sol; et elle ne pouvait soulever le moins du monde ce pied, qu'en se jetant complètement sur le côté droit.

Je fis usage dans ce cas-ci, comme dans le précédent,

d'abord d'un appareil à colonnes, et au bout de deux semaines, de l'appareil à couronne de tasses. L'électricité circulait de la main au pied, et plus souvent de la région voisine des vertèbres lombaires au pied. Les communications s'établissaient, comme à l'ordinaire, avec des bandes de plomb et des rondelles humides. Le nombre journalier des secousses n'excéda pas trois cents et seulement avec 50 ou 60 paires, à cause de la trop grande excitation que procurait un appareil plus fort. Mais l'électricité à courant fut administrée à plus large dose. Dans ce but, on fit agir deux électromoteurs de 50 couples, pendant deux ou trois minutes alternativement, et cela pendant une demi-heure dans les premiers jours, et pendant une heure dans les derniers. Dans l'espace de deux mois, la malade fut électrisée environ quarante fois. Elle se trouvait mieux, quoiqu'à mes yeux cette amélioration fût bien faible. Cependant le mieux existait, et il continua progressivement après la cessation du remède. Au bout de vingt mois, le côté gauche était aussi bien portant que le droit, et la malade put faire sans fatigue des promenades prolongées dans des sites montueux.

(3) Le 12 septembre 1828, je commençai à électriser un malade âgé de trente ans, nommé Pierre Martinuzzi, affecté de paraplégie incomplète; la sensibilité était dans l'état naturel, mais le mouvement volontaire n'existait que dans quelques parties des doigts du pied. Les membres étaient peu flexibles, et cette raideur s'étendait jusqu'aux lombes, de manière qu'il ne pouvait rester autrement qu'étendu sur son lit, et que, s'il voulait soulever la tête ou le dos, il était obligé de se soutenir sur

ses coudes. Une maladie de l'épine dorsale avait mis Martinuzzi dans cet état déplorable, où il se trouvait depuis vingt mois. Je l'électrisai d'abord avec l'appareil accoutumé à couronne de tasses, donnant deux cents secousses les premiers jours, et augmentant ce nombre jusqu'à cinq cents, avec soixante, soixante-dix, quatre-vingts, et jusqu'à cent paires, suivant que l'appareil avait plus ou moins d'énergie. Je faisais parcourir à l'électricité un trajet assez court et elle passait du pied droit au gauche.

Le traitement dura deux mois et demi. Le premier indice d'amélioration fut l'excitabilité qu'acquirent les muscles des jambes; les contractions que l'on obtenait dans les derniers jours avec 60 couples, étaient, toutes choses d'ailleurs égales, plus fortes que celles qu'on obtenait avec cent, pendant les premiers jours. Dans le courant du second mois, le malade put faire quelques mouvemens volontaires avec les pieds; les membres avaient aussi plus de flexibilité. Au mois de décembre, la saison étant humide, il fallut discontinuer le traitement; le malade pouvait alors s'asseoir sur son lit sans être obligé de se soutenir sur les coudes. Les progrès continuèrent, quoique le traitement fût suspendu; au mois de février, Martinuzzi pouvait se dresser sur ses pieds; et au mois de mars, il put faire quelques pas. Il fut électrisé alors de nouveau pendant quinze jours. Au bout de ce temps-là, il put marcher sans soutien, quoiqu'étant forcé de se reposer à chaque centaine de pas. On discontinua alors le traitement, parce qu'on considérait la paraplégie comme guérie. Malheureusement, le pauvre Martinuzzi ne jouit pas long-temps de sa guérison. Au moment où il était près de sortir de l'hôpital, il

fut attaqué d'un scorbut si terrible, que, malgré les soins les plus réguliers et les mieux entendus, il succomba au bout de quarante jours.

(4) M. T., âgé de 94 ans, revenait de Mestre à Venise, lorqu'un refroidissement occasiona chez lui une paralysie du côté gauche de la figure, qui tordit complètement ses traits. Il resta deux mois dans cet état. Au bout de ce temps, il eut recours à l'électricité. J'adoptai d'abord pour son traitement un appareil à 50 paires et ensuite un autre à couronne de tasses. Je fis établir le circuit au moyen d'une bande de plomb communiquant avec le pôle négatif qu'il tenait de la main droite, tandis que la bande qui communiquait au pôle positif, et dont l'extrémité était recouverte d'un linge humide, venait aboutir au côté paralysé de la figure; je faisais varier le point de la figure sur lequel on portait le conducteur. Ceux sur lesquels on le plaçait le plus souvent étaient ceux où l'on apercevait que le courant produisait des contractions analogues aux mouvemens, que la volonté aurait pu faire exécuter aux muscles de la figure dans un état de santé ordinaire. Le nombre de paires était de 25 à 45; rarement je l'étendais à 50. L'opération durait une heure, pendant laquelle je donnais environ deux cents secousses. Le malade sentait, après qu'il avait été traité, une sorte de vigueur dans les parties paralysées; ce sentiment durait de douze à vingt-quatre heures; M. T. éprouvait aussi diverses sensations pendant le traitement, telles que de la cuisson, des saveurs électriques, des éblouissemens, etc. Au bout de quinze jours, le mieux étant sensible, j'interrompis le traitement pour voir si l'amélioration continuerait d'elle-même.

Le résultat fut tel que je l'espérais, et, au bout de quatre mois, il ne restait plus à M. T. de traces de son indisposition précédente.

(5) Faustino Guarneri, âgé de 40 ans, avait eu une attaque d'apoplexie, à la suite de laquelle il lui était survenu une hémiplégie incomplète du côté droit. Il cheminait à peine sans bâton, et même avec le secours de celui-ci, il ne pouvait mettre le pied droit en avant du gauche. Le bras droit ne pouvait non plus sans beaucoup de peine être ramené contre sa poitrine, et s'il n'était pas soutenu, il pendait sans force le long de son corps. Le malade remuait les doigts des pieds et des mains, quoiqu'avec fatigue, et il leur faisait exécuter les mouvemens qui leur sont naturels.

Au commencement, c'est-à-dire au mois de juin 1825, je l'électrisai avec une bouteille de Leyde de 100 pouces carrés d'armure, et je donnai 12, 15 et ensuite 18 secousses, en la chargeant de 8 degrés au plus de l'électromètre de Henly, faisant communiquer la main avec l'armure chargée positivement, et le pied avec l'armure chargée négativement. Mais voyant, au bout de quinze jours, que l'amélioration qui résultait de ce traitement était nulle ou imperceptible, j'en vins à l'emploi des électromoteurs. Je commençai avec ceux-ci à donner 100 secousses en un jour, puis j'allai à 300, et enfin à 400. La couronne en tasses était de 80, et quelquefois 100 paires; le malade se faisait électriser avec beaucoup de zèle. Après 40 jours, il put marcher sans bâton, en boitant beaucoup moins qu'auparavant; il pouvait porter la main à sa tête et exécuter d'autres mouvemens du bras sans fatigue. Après avoir suspendu le traitement, le

malade alla à la campagne. Je ne le revis qu'au bout d'un an. Il était alors parfaitement guéri.

(6) Après une couche pénible, suivie de graves accidens, madame Forti fut atteinte d'une aphonie complète, que l'on considéra pendant la couche comme résultant de la faiblesse générale. Mais cette aphonie ayant persisté, après qu'elle eut recouvré ses forces, on consulta les médecins les plus accrédités du pays, dont les opinions sur la cause du mal furent variées. Les uns l'attribuaient à une maladie des poumons, d'autres à une affection hystérique, d'autres enfin à une paralysie partielle. Après cinq mois de médications inutiles, on appliqua des vésicatoires qui rendirent la voix à la malade, mais avec cette circonstance singulière que, lorsqu'elle avait dormi quelques instans, elle la perdait de nouveau et ne la retrouvait qu'à l'aide d'un gargarisme d'eau pure.

La peur, une mauvaise odeur, une impression pénible, ou toute autre cause perturbatrice, renouvelait à l'instant l'aphonie; et alors le gargarisme n'avait que peu ou point d'effet. On revint aux vésicatoires qui bientôt devinrent inutiles.

La hasard apprit que le mouvement de la voiture rendait la voix; une course de 5 milles fut d'abord suffisante; puis il fallut en venir à 8, 10 et 15 milles. La douleur que causa à madame F. la perte d'un fils, rendit à son aphonie une telle tenacité, qu'une course de 15 milles, en carrosse ou à cheval, était impuissante pour lui rendre la voix; et si elle la recouvrait, ce n'était que pour 2 ou 3 heures.

Souvent la malade avait des convulsions, pendant les-

quelles elle acquérait et perdait alternativement l'usage de la voix. Cet état dura 15 ans, et il ne fut plus possible aux médecins de l'attribuer à une maladie pulmonaire; ils jugèrent qu'il était dû à une paralysie temporaire, et en conséquence ils prescrivirent l'emploi de l'électricité. Le traitement fut commencé dans l'automne de 1825, avec l'appareil à couronne de tasses de Volta. Les paires électromotrices consistaient en une plaque quadrangulaire de cuivre, soudée à une plaque semblable de zinc. Chaque plaque trempait de quatre ou cinq centimètres de superficie dans l'eau de mer qui servait de liquide conducteur.

On avait prescrit de faire circuler l'électricité le long de l'épine dorsale; mais l'état de santé de la malade ne permettant pas ce mode de traitement dans la saison où l'on se trouvait, on prit le parti de la faire passer d'un bras à l'autre. Elle tenait donc dans la main droite l'extrémité du ruban de plomb qui communiquait au pôle positif de l'appareil, et dans la main gauche le ruban qui communiquait au pôle négatif; l'extrémité de l'un et de l'autre ruban était entourée d'un linge mouillé. L'excitabilité extraordinaire de la malade ne permettait de l'électriser qu'avec un très petit nombre de paires. Quand les plaques étaient propres, 25 paires donnaient déjà des contractions trop fortes, et il fallait n'humecter les linges que légèrement pour qu'elles fussent supportables. Lorsque les plaques étaient un peu oxidées, on pouvait employer jusqu'à 40 paires. On mettait un intervalle d'une minute environ entre les secousses, et un repos de 4 ou 5 minutes après 40 ou 50 secousses. On commença le traitement en donnant 200 secousses;

mais leur nombre fut bientôt porté à 300. En outre, la malade fut soumise deux ou trois fois à l'action d'un circuit électrique qui durait quelques minutes; elle s'apercevait qu'on changeait la direction du courant aux sensations différentes qu'elle éprouvait.

Ce traitement avait lieu deux fois par semaine et continua jusqu'à la moitié du mois de février 1830, sans qu'il parût en résulter d'amélioration dans la voix de madame F.

Dans le printemps le traitement fut recommencé, en faisant parcourir à l'électricité l'épine dorsale; l'un des pôles communiquait avec la région des vertèbres cervicales, et l'autre avec celle des vertèbres lombaires. On ajouta à l'eau de mer, qui servait de liquide conducteur, une petite quantité d'hydrochlorate de soude. On aurait pu augmenter le nombre des paires, sans la sensation de brûlure très douloureuse que la malade éprouva à chaque secousse; il fallut aussi tremper les linges qui entouraient l'extrémité des fils dans de l'eau distillée au lieu de l'eau salée. Ces précautions ne suffisant pas, il fallut recouvrir d'un papier imprégné d'eau distillée, la plaque sur laquelle on frottait le fil pour exciter la secousse. On donnait de cette manière 300 secousses tous les trois jours, et chaque fois la malade était aussi soumise à l'action de 3 ou 4 circuits électriques pendant quelques minutes; mais avant que de diriger le courant, on affaiblissait l'énergie de l'électromoteur, en mettant les pôles en communication entre eux pendant une minute, par le moyen d'un arc métallique.

L'amélioration faible, mais constante, que produisait ce traitement, engagea la malade à le recommencer pour

la troisième fois au printemps de 1831 : on finit alors par porter le nombre des secousses à 400, et quelquefois même à 450. Elle fut récompensée de sa persévérance par le recouvrement complet de sa voix.

(7) Un jeune homme de 18 ans, nommé J. Cavenezia, s'étant endormi dans la soirée du 6 mai, assis, en tenant sa tête appuyée sur son bras droit, se réveilla au bout d'une heure, et sentit le bras, sur lequel il avait été appuyé, extrêmement engourdi. Il crut d'abord que cette sensation se dissiperait; mais, voyant le lendemain qu'elle ne passait point, et qu'il ne pouvait, ni étendre le bras, ni remuer la main, il consulta le médecin, qui, après avoir essayé inutilement les sinapismes et les sangsues, lui conseilla, au bout de 33 jours, l'emploi de l'électricité.

Je le commençai en donnant 200 secousses par jour avec un appareil à couronne de tasses, de 60, et quelquefois 80 paires. Je dirigeais le courant de la main qui était en état de santé à celle qui était malade. La communication se faisait de manière à obliger cette main à faire, en tout ou en partie, les mouvemens qu'elle ne pouvait exécuter volontairement. Je le soumis aussi à des courans électriques continus, dirigés dans le même sens.

Au bout de neuf jours, je commençai à voir quelque amélioration. Les contractions de la main étaient plus fortes, et le malade pouvait parvenir à étendre un peu les doigts. Le nombre des secousses fut alors porté à 300. Au bout de trois autres jours, le malade put mouvoir ses doigts plus aisément, et soulever un peu la main. Les progrès dès-lors furent continus. Depuis le 24 juin,

la main était plus facilement secouée avec 50 paires, que dans les premiers jours avec 80. Le 30, il put mouvoir librement les doigts en laissant pendre son bras. En plaçant le bras et la main sur un plan horizontal, il pouvait soulever la main et même la replier en dessous, en contractant ses doigts. Enfin après avoir été électrisé de nouveau quatre fois en dix jours, il fut entièrement rétabli (1).

Sur les Raies que l'on observe à l'œil nu à travers une Fente étroite;

PAR E. PECLET.

Lorsqu'on regarde le ciel ou un objet lumineux quelconque à travers une fente étroite, dont la largeur n'excède pas un demi millimètre, si l'œil est placé à une distance plus petite que la distance de la vision distincte, on aperçoit un grand nombre de raies obscures, parallèles aux bords de la fente. Ce phénomène extrêmement facile à observer n'a point encore été signalé; j'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt d'en étudier les principales circonstances, et d'en chercher la cause.

J'ai commencé par examiner quelle était l'influence de la lumière qui éclairait la fente. Pour cela, je me suis servi d'une fente formée par deux plaques métalli-

(1) Dans tous les autres cas qu'a traités M. Marianini, les effets ont été insensibles ou nuls.

ques minces, collées sur une lame de verre; la largeur de la fente était d'environ un demi-millimètre. Sans changer la largeur de la fente et sa distance à l'œil, j'ai observé les raies, quand la fente était éclairée successivement par la lumière du ciel, celle d'une lampe nue ou recouverte d'un globe dépoli, celle du feu, de l'électricité, et enfin par la lumière irrégulièrement réfléchie sur une feuille de papier blanc; j'ai toujours reconnu que les raies conservaient entre elles les mêmes positions. J'ai ensuite constaté que les lumières de différentes teintes se comportaient de la même manière, car en appliquant sur une partie de la fente, des verres colorés, rouges, jaunes et bleus, les raies dans le verre coloré se trouvaient exactement sur le prolongement des raies formées dans la partie libre de la fente. Enfin pour reconnaître si les dimensions des corps éclairans avaient quelque influence, j'ai éclairé la fente par une autre, dont on pouvait à volonté faire varier la largeur, je n'ai point encore observé de changement dans les raies; même quand la première fente était assez étroite pour produire des franges. Ainsi les raies dont il est question sont indépendantes de la nature, de la teinte et de la lumière qui éclaire la fente.

Je me suis ensuite occupé à examiner attentivement les raies, la fente étant éclairée par la lumière du ciel. Ces raies ne sont point complètement noires, mais seulement obscures, et ne sont point symétriquement distribuées dans la fente. J'essayai de les regarder à travers une loupe, les raies paraissaient plus nombreuses, et toujours moins distinctes; ainsi je fus obligé de m'en tenir à observer à l'œil nu. Lorsqu'on éloigne la fente

de l'œil, les raies deviennent moins nombreuses, plus distinctes, et leurs positions relatives changent; à la distance de la vision distincte, elles disparaissent complètement, à une distance plus grande elles ne reparaissent plus. Lorsqu'on augmente graduellement la largeur de la fente, les raies changent de place, s'affaiblissent, et quand la largeur de la fente a depassé un millimètre, on n'en aperçoit plus que de très faibles qui sont placées près des côtés de la fente, et le milieu n'en renferme plus. Lorsqu'on observe les bords d'un corps placé à une distance de l'œil, plus petite que la distance de la vision distincte, on aperçoit des raies très faibles qui environnent le corps, et si le contour du corps est formé par des lignes qui se coupent, les raies qui se forment sur les côtés, se prolongent au-delà du sommet de l'angle. Lorsque deux fentes se croisent, les raies de chaque fente se prolongent dans l'espace commun aux deux fentes, mais elles deviennent plus faibles, et le lieu commun aux deux fentes est plus éclairé que chaque fente. Si les axes de trois raies se coupent en un même point, les raies des fentes se prolongent dans le lieu de leurs intersections, et l'hexagone qui forme la partie commune aux trois fentes est plus éclairé que les triangles qui l'environnent et qui ne sont communs qu'à deux fentes. Enfin, si on emploie des fentes contournées, les raies suivent les contours des fentes.

Les faits que je viens de rapporter ne permettent pas de supposer que les raies soient des effets de diffraction; les expériences suivantes démontrent qu'elles se forment dans l'œil.

Lorsqu'on place une fente étroite devant l'œil, et

qu'on incline la fente, les raies changent de place et de dispositions ; il en est de même, si la fente restant immobile, on incline la tête.

On explique facilement la formation des raies, en admettant qu'il existe dans l'œil, un certain nombre de points obscurs, d'un très petit diamètre ; en effet, chaque point lumineux de la fente projettera sur la rétine, une ombre de ce point, et la suite des ombres formées par les différens points de la fente, formera une ligne obscure, parallèle à la fente. Ces raies disparaîtront à la distance de la vision distincte, parce que les rayons émanés d'un même point de la fente concourent sensiblement en un même point de la rétine ; elles resteront les mêmes quelles que soient la nature, la couleur et les dimensions du corps éclairant ; ces raies devront se multiplier et s'affaiblir, quand on augmentera la largeur de la fente ; et les phénomènes que présentent les raies qui se croisent, les fentes contournées et les bords des corps, s'expliquent facilement dans cette hypothèse.

On peut d'ailleurs constater par une expérience décisive l'exactitude de l'explication précédente : si on place entre l'œil et une fente étroite et très près de l'œil, la tête d'une épingle ou une lame de verre sur laquelle on a fait avec de l'encre de Chine un point noir très petit, on voit une raie noire parallèle à la fente. Si on regarde à travers une fente étroite dont on puisse à volonté diminuer la longueur au moyen d'une plaque dont le bord est perpendiculaire à la fente ; quand la fente a une longueur qui diffère peu de sa largeur, on aperçoit un champ circulaire au centre duquel se trouve une ligne blanche presque verticale dont la longueur est à peu

près le quart du diamètre du champ ; de chaque extrémité partent deux autres lignes blanches dont trois s'étendent jusqu'à la circonférence, le reste du champ est parsemé d'un grand nombre de points plus ou moins obscurs ; lorsqu'on incline la tête, ces apparences éprouvent le même mouvement ; et si on allonge la fente, chaque point noir du champ circulaire donne naissance à une raie obscure.

Reste maintenant à savoir où sont placés et en quoi consistent les points obscurs qui produisent les raies. Il est évident qu'ils doivent être placés dans une partie de l'œil que traversent tous les faisceaux de lumière émanés des divers points de la ligne lumineuse, ainsi ils doivent être placés en avant du cristallin. Quant à leur nature, je me suis assuré que les apparences que l'on observe en regardant à travers un très petit orifice, sont les mêmes pour tous les individus ; ainsi ces points obscurs ne sont point le résultat d'un accident, mais de la conformation générale de l'œil. Je regarde comme très probable que ces points obscurs ne proviennent pas de petits corps opaques, mais de la structure de la cornée transparente ou de la membrane qui enveloppe l'humeur aqueuse ; on conçoit en effet que si une membrane composée d'une matière parfaitement transparente, était terminée par une surface mamelonnée, les mamelons se comporteraient comme des lentilles, et si leurs distances locales étaient très petites, la lumière qui les aurait traversés, se dispersant au-delà de ces distances dans un cône très ouvert, chaque mamelon porterait sur un écran éloigné une ombre comme un corps opaque.

Note sur le Dipyre des Pyrénées, et sur un Gissement de cette substance dans l'amphibolite (ophite de M. Palassou), suivie de quelques Considérations sur ce terrain;

Par M. Jules Itier.

Le dipyre a été observé pour la première fois en 1786; par MM. Gillet de Laumont et Lelièvre, entre Mauléon et le village de Libarens, sur la rive droite du Saison.

Depuis, M. de Charpentier a découvert cette substance aux alentours du village d'Angoumer, dans la vallée de Castillon.

J'ai eu récemment occasion de visiter ces deux gissemens, en étudiant la suite des monticules d'amphibolite (*hornblendegestein*) (ophite de Palassou), qui, en se prolongeant depuis l'Océan jusque dans la vallée de l'Arriége, parallèment à la chaîne des monts Pyrénées, sert sur quelques points, comme de contrefort à son versant septentrional. C'est dans cette course que j'ai rencontré le dipyre, dans une roche argilo-stéatiteuse, subordonnée au terrain d'amphibolite; je donnerai plus bas la description de ce nouveau gissement, et en le comparant aux gissemens déjà connus, je déduirai des conséquences qui jetteront peut-être quelque jour sur le terrain amphibolitique des Pyrénées, terrain dont l'âge relatif et la constitution géognostique ont échappé jusqu'ici à toutes les appréciations des naturalistes.

A un quart de lieue nord-ouest de la ville de Bagnère

de Bigorre, sur la rive droite de l'Adour, s'élève un monticule oblong, dont l'extrémité est traversée par la grande route de Toulouse, et qui, à l'ouest se prolonge au-delà du moulin du village de Pousac; la partie supérieure de ce monticule est formée de calcaire caverneux jaune ou noir, tantôt argileux, tantôt talqueux; l'amphibolite grenue (ophite) compose sa partie inférieure. Cette roche qu'on ne rencontre d'abord, qu'en blocs et fragmens erratiques, sur la crête et sur les flancs de la colline, au pied, se montre en place, dans plusieurs endroits, notamment près du moulin de Pousac, avec tous les caractères qui lui sont propres. La protubérance conique qu'elle forme apparaît pour s'enfoncer à quelque pas de là, sous le calcaire dont j'ai parlé. Ce calcaire est celui que M. de Charpentier a désigné sous le nom de calcaire ferrugineux; il accompagne presque constamment dans les Pyrénées l'amphibolite, et doit être considéré, je crois, comme partie constituante de ce terrain.

C'est à 100 mètres à l'ouest d'une carrière de moëllons située sur le flanc sud du monticule, vers son centre, que se trouve la couche dipyrifère, dont je donnerai plus bas la composition; cette couche est à peu près verticale et comprise dans le calcaire jaune; sa puissance est de 8 à 10 mètres; le dipyre s'y présente le plus communément sous la forme de prismes rectangulaires de 2 à 8 lignes de longueur, sur une à deux lignes de côté; il est aussi, mais plus rarement, sous la forme perioctogone; les sommets des cristaux sont toujours fracturés; leur couleur est le gris de perle, le gris noir, le blanc jaunâtre et le rouge amarante foncé; le dipyre est parfois transparent; sa cassure est ou lamelleuse ou

fibreuse ; dans le premier cas, il a des dispositions très prononcées au clivage, son éclat est vitreux ; il raye le verre. Cette substance est facilement fusible au chalumeau avec boursoufflement en un émail blanc ; elle est, soit à chaud, soit à froid, insoluble dans les acides ; ces caractères se rapportent parfaitement au minéral décrit par MM. Gillet de Laumont, Lelièvre et de Charpentier, sous le nom de *dipyre*.

Il est, au surplus, dans l'ordre des choses de retrouver le dipyre sur plusieurs points de la chaîne des Pyrénées, et je me serais abstenu de faire connaître ce nouveau gissement, s'il n'eût présenté sous le rapport géognostique d'intéressantes particularités ; c'est ce qui va faire l'objet de la suite de cette note.

Comme le dipyre de Mauléon, celui de Bagnère de Bigorre est implanté dans deux variétés d'une roche argilo-stéatiteuse ; l'une a quelques rapports avec la serpentine ; elle est douce au toucher, d'une consistance solide et d'un gris noirâtre. Elle occupe la partie ouest du gissement ; c'est dedans que se trouvent les cristaux périoctogones rouge-amarantes dont j'ai parlé ; elle renferme aussi des nids très minces de calcaire parfaitement blanc ; insensiblement elle passe à une autre roche d'une consistance moins dure, et qui est comme criblée par les cristaux de dipyre accompagnés de chlorite. Les proportions de magnésie changeant, la roche n'est bientôt plus qu'une veine de talc argentin blanc ou vert, en paillettes. C'est dans cette espèce de pâte que les cristaux blanc-jaunâtres de dipyre ont atteint leurs plus grandes dimensions ; ils sont associés à l'amphibole vert, de la variété rayonnante asbestiforme, et ce mélange

produit le plus heureux effet ; on y rencontre aussi le fer spéculaire (fer volcanique) en lamelles, et cette circonstance est à noter.

Jusqu'ici une complète analogie se fait remarquer entre les substances qui servent de gangue au dipyre de Bagnères de Bigorre, de Mauléon et d'Angoumer. Il me reste à faire voir que le calcaire qui comprend l'ensemble des roches dipyrifères offre aussi dans ces trois localités la plus parfaite similitude.

J'ai déjà dit que ce calcaire était jaune, caverneux, tantôt argileux, tantôt talqueux ; j'ajouterai qu'il a le même grain, la même dureté, le même aspect ; qu'il contient, comme à Mauléon, des masses rayonnées bacillaires de trémolite (1) prises d'abord par moi pour du dipyre, mais que l'essai au chalumeau m'a fait rapporter à l'amphibole bleue ; les cristaux de dipyre y sont fort rares.

On voit, d'après ce qui précède, qu'il existe la plus parfaite identité, non-seulement entre le dipyre de ces trois localités, mais encore entre les roches qui l'accompagnent ; la seule différence, et elle est fort remarquable, c'est qu'à Mauléon comme à Angoumer le système dipyrifère est intercalé dans un schiste argileux alternant avec le calcaire argileux stratifié, et appartenant par ses rapports de position à la formation intermédiaire, tandis que le système de roche dipyrifère de Bagnères de Bigorre fait évidemment partie, ainsi que je l'ai déjà dit, du terrain d'amphibolite.

---

(1) J'ai trouvé cette substance dans le gissement dipyrifère de Mauléon ; elle n'y est pas indiquée par M. de Charpentier.

La présence d'une même substance avec toutes les circonstances concomitantes de son existence, et dans le schiste argileux et dans l'amphibolite (ophite), tendrait à établir une nouvelle connexité de rapports entre ces deux terrains; elle viendrait corroborer une observation générale due à M. Palassou, observation dont j'avais fréquemment eu lieu de reconnaître l'exactitude, savoir : que les protubérances amphibolitiques (ophitiques) apparaissent presque constamment au milieu des vastes masses de schiste argileux alternant avec le calcaire de transition.

Puisque j'y suis conduit par les considérations qui précèdent, je dirai quelques mots de l'ordre de formation auquel je crois devoir rattacher l'amphibolite des Pyrénées; mais mon intention étant de revenir ailleurs sur cet intéressant objet, je ne citerai parmi les faits nombreux que j'ai recueillis que celui qui m'a paru le plus propre à établir les rapports géognostiques de cette roche, et à fixer dès-lors son âge relatif. Ce fait, je l'ai observé au monticule de Betharam près Estelle.

Ce monticule présente d'abord à sa base, près de l'entrée principale de la chapelle située sur la rive gauche du Gave de Pau, une masse d'amphibolite grenu brun bien conservé, comprise dans un schiste argileux qui, par sa composition, semble participer d'autant moins à l'amphibolite qu'il s'éloigne davantage de cette roche. En gravissant la colline, on retrouve dans la même direction, mais toujours se rétrécissant, la masse d'amphibolite (ophite) au milieu du phyllade. Enfin, avant la sixième chapelle ou station, la roche mise à nu par les travaux du chemin, présente de nouveau la couche

d'amphibolite observée plus bas, mais rétrécie et n'ayant plus que quatre mètres de puissance; elle est inclinée de 55° avec l'horizon et se dirige de l'est à l'ouest. Sa position au milieu du schiste argileux est parfaitement apparente; la roche schisteuse qui est à son contact participe de la composition de l'amphibolite, elle est jaune, ocreuse et comme calcinée. L'amphibolite s'y présente en masses globuleuses sphéroïdales formées de couches concentriques recouvertes intérieurement d'un enduit de fer oxidé; j'y ai recueilli de beaux échantillons d'épidote vert cristallisé en cornet; on sait que cette substance est commune dans l'amphibolite des Pyrénées.

Il est bien positif qu'ici non-seulement l'amphibolite fait partie des terrains de schiste argileux, mais que ce dernier est superposé à cette roche; c'est encore ce que l'on a occasion de remarquer au bord du Gave béarnais, près de la chapelle de Betharam, et plus loin sur la route qui conduit au village de St.-Pé; on peut s'y convaincre du passage par des nuances insensibles d'une roche à l'autre, et dès-lors de leur commune origine.

Cette observation sur le terrain amphibolitique des Pyrénées s'accorde d'ailleurs parfaitement avec celles que de Saussure et d'autres ont faites au St.-Gothard et ailleurs sur la présence en couches subordonnées de l'amphibolite dans le terrain de schiste micacé et de phyllade.

D'après le fait qui précède et d'autres que je me propose de décrire prochainement, je crois être fondé à admettre que c'est à l'action de la chaleur intérieure du globe sur le schiste argileux qu'est due la formation de l'amphibolite. Dans cette hypothèse, les élémens du

schiste argileux, réduits en fusion sur certains points seulement, auraient écarté et soulevé, en les calcinant, les roches de même nature trop éloignées du centre d'action calorifique pour participer à la fusion, ainsi que les calcaires superposés qui portent également dans le voisinage de l'amphibolite toutes les traces d'un mélange par la chaleur, de l'argile avec les parties calcaires; enfin, par un refroidissement lent, l'amphibolite aurait cristallisé.

Cette explication admet, contrairement à l'opinion de M. Palassou, mais conformément à celles de MM. Borda d'Oro et Thore, l'origine ignée de l'amphibolite, ce que d'autres considérations que je vais énumérer en terminant m'avaient déjà démontré. 1° La forme conique des protubérances d'amphibolite, leur aspect, leur structure, leur mode de décomposition, leur ressemblance frappante, dans une foule de cas, avec les laves lithoïdes; 2° la présence dans l'amphibolite du fer oxidulé, du fer spéculaire, de la prehnite, du gypse, du muriate de soude, de l'argile ferrugineuse et du calcaire caverneux pénétré d'argile ocreuse.

L'un des principaux argumens derrière lequel se sont retranchés les partisans de l'opinion contraire, est que la chaîne des Pyrénées ne présente ni cratère, ni aucune des roches dont la structure indique évidemment une origine ignée.

Je répondrai, avec M. de Charpentier, qu'il est des terrains dont personne ne conteste plus la formation par le feu, qui ne renferment ni cratères, ni roches vitrifiées ou scorifiées, et que c'est même là un des carac-

tères qui, à nos yeux, différencie les formations ignées anciennes des terrains volcaniques modernes.

Quant à la non présence dans les Pyrénées de produits évidemment volcaniques, je dirai qu'aujourd'hui cette assertion ne saurait être soutenue. Dans la vallée de Soule, et plus abondamment encore dans la plaine d'Escout et dans la partie basse de la vallée d'Osseau, j'ai rencontré de petits blocs erratiques, soit de basalte contenant des cristaux globuleux de mésotype fibreuse parfaitement caractérisée, soit de mandelstein analogue à celui de la vallée de Fossa (Tyrol), soit enfin de spillites avec cristaux géodiques de chaux carbonatée et de feldspath. Bien que ces substances n'aient pas encore été trouvées en place, on peut être certain qu'elles ne proviennent pas de loin, puisqu'en remontant les vallées d'Osseau, d'Aspe, de St.-Eugrace et de Larraes, on ne les rencontre plus; il est en outre à remarquer qu'elles sont dans le voisinage des masses les plus considérables d'amphibolite (ophite).

C'est à M. Forest, sous-préfet à Oloron et amateur distingué de géologie, que j'ai dû la connaissance de ces produits volcaniques qu'il avait particulièrement étudiés.

Des faits qui précèdent, je crois être autorisé à conclure la contemporanéité de l'amphibole et des phyllades du terrain intermédiaire, ou, du moins, à fixer l'apparition de cette roche à la surface du globe, à l'époque du redressement des couches de ce terrain.

A Prades (Pyrénées-Orientales), le 25 mai 1833.

Sur les Schistes bitumeux et sur la Paraffine.

Par M. Aug. Laurent.

Les schistes bitumineux du calcaire alpin sont assez abondamment répandus à la surface du globe. A Igornay, près d'Autun, à Gémonval, dans l'Alsace, à Menat en Auvergne, en Angleterre, on en rencontre des couches très puissantes et très étendues, ordinairement à fleur de terre. Jusqu'à présent ils ont été sans emploi dans les arts; si ce n'est celui de Menat qui, par la calcination, donne un résidu charbonneux dont on se sert avec succès, pour décolorer et désinfecter les matières animales et végétales.

Il y a quatre ans, qu'en visitant les schistes des environs d'Autun, je proposai à une société de les exploiter pour en retirer l'huile qu'ils renferment, afin de l'employer à l'éclairage. Depuis, MM. Blumm se sont occupés de cette industrie, et m'ont fait remettre des schistes d'Angleterre pour les examiner.

Ces schistes sont bruns-noirâtres, très fissiles; les fissures de stratification sont ondoyantes; ils sont pénétrés de sulfure de fer, dont une partie est passée à l'état de sulfate. Le frottement y développe une odeur bitumineuse.

1 kilogramme chauffé dans une cornue laisse d'abord distiller un peu d'eau, puis un mélange d'eau et d'huile; pendant toute l'opération il se dégage une grande quantité d'hydrogène carboné et d'hydrogène sulfuré. Vers

la fin, lorsque la cornue a atteint la chaleur rouge sombre, l'huile devient épaisse et brune-rougeâtre.

Voici les résultats de cette opération :

Huile		20
Gaz combustibles		14
Résidu	charbon	19
	terres	39
Eau		8
		100

Comme on le voit, ces schistes sont très riches en matières combustibles, puisqu'ils en renferment jusqu'à 53 pour cent.

L'eau contient quelques centièmes d'hydrosulfate et de carbonate d'ammoniaque.

L'huile est brune, très fluide, d'une odeur forte et désagréable. Elle abandonne aux acides une petite quantité d'une matière huileuse dont j'ai déjà parlé dans un mémoire sur le goudron de la houille, et qui possède une odeur si pénétrante et si fétide.

Dans une lampe ordinaire, à mèche circulaire, elle brûle avec une flamme épaisse fuligineuse; mais, en augmentant le diamètre et la hauteur de la cheminée, la flamme devient blanche, éclatante, et ne dépose plus de fumée.

Si on distille cette huile, et si on change le récipient lorsque les deux tiers ont passé, on recueille une huile très peu colorée qui, par un refroidissement de — 5° à — 0°, laisse déposer des écailles blanches et brillantes. Pour les extraire, il faut maintenir la température à

— 10°, pendant plusieurs heures, et jeter le tout sur un linge fin, usé et peu serré, afin que la liqueur filtre froide et le plus vite possible. On recueille les cristaux, et on les exprime entre des feuilles de papier joseph. Par la pression, ils se soudent et donnent une masse blanche, translucide, molle comme de la cire. Pour la purifier, il faut la faire bouillir avec de l'alcool qu'on laisse ensuite refroidir (Cette matière est presque insoluble dans l'alcool froid). On décante la dissolution alcoolique et on la remplace par de l'éther; on chauffe, tout se dissout, et on laisse cristalliser par le refroidissement. On précipite le reste par de l'alcool qui retient les dernières portions d'huile. Il ne reste plus qu'à exprimer et sécher les cristaux, qui sont alors blancs, éclatans, nacrés, doux au toucher. Toutes leurs propriétés sont celles de la paraffine; car ils sont fusibles à 33°, insolubles dans l'alcool froid, très solubles dans l'éther, inattaquables par les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique; le chlore, la potasse n'exercent aucune action sur eux.

De plus, j'en ai fait l'analyse, qui m'a donné les résultats suivans :

0g,500 mat.	
1 ,551 ac. carbon.	*C* — 0,4287
0 ,640 eau	*H* — 0,0710
	0,4997

	Trouvé.	Calculé.
C —	85,745	85,964
H —	14,200	14,036
	99,945	100,000

La houille, les schistes bitumineux et le bois donnent, par la distillation, des produits qui ont plusieurs points de contact.

L'huile de houille renferme de la naphtaline, de la paranaphtaline, une matière jaune-orangée, une matière odorante, fétide, soluble dans les acides, une matière cristallisée, que je ferai connaître plus tard, qui a la même odeur que la créosote, et qui forme avec l'ammoniaque un composé volatil, enfin des huiles non examinées.

L'huile de schiste contient une matière jaune-orangée, une autre odorante, fétide, soluble dans les acides, de la paraffine, la substance à odeur de créosote et des huiles très fluides non étudiées. Mais elle ne renferme ni naphtaline, ni paranaphtaline. Du moins on ne peut en reconnaître la présence par les moyens ordinaires.

Dans l'huile de bois on trouve de la naphtaline, une matière jaune-orangée, de la paraffine, de la créosote, de l'eupione et des huiles particulières. Il faut seulement observer qu'on n'a constaté la présence de la naphtaline dans cette huile qu'après l'avoir exposée à une haute température.

Les matières végétales, pour passer à l'état de houille ou de schiste bitumineux, ont dû subir l'influence de certains agens qui nous sont encore inconnus. La chaleur n'en serait-elle pas la cause? Cette question, qui doit intéresser les géologues, serait en grande partie résolue, si on pouvait constater la présence de la paraffine dans les schistes bitumineux. J'ai traité 500 grammes de schiste par l'éther; après quatre jours de contact, j'ai évaporé celui-ci, qui a laissé quelques grammes d'une

huile brune qui avait beaucoup d'analogie avec celle que l'on retire par la distillation ; mais la quantité en était trop petite pour y rechercher la paraffine.

Éloge historique d'Alexandre Volta,

Par M. Arago,

Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences.

(Lu à la séance publique du 26 juillet 1833.)

Messieurs,

L'ambre jaune, lorsqu'il a été frotté, attire vivement les corps légers, tels que les barbes de plumes, des brins de paille, de la sciure de bois. Théophraste, parmi les Grecs, Pline, chez les Romains, citèrent déjà cette propriété, mais sans paraître y attacher plus d'importance qu'à un simple accident de forme ou de couleur. Ils ne se doutèrent pas qu'ils venaient de toucher au premier anneau d'une longue chaîne de découvertes; ils méconnurent l'importance d'une observation qui, plus tard, devait fournir des moyens assurés de désarmer les nuées orageuses, de conduire, dans les entrailles de la terre, sans danger et même sans explosion, la foudre que ces nuées recèlent.

Le nom grec de l'ambre, *électron*, a conduit au mot électricité, par lequel on désigna d'abord la puissance attractive des corps frottés. Ce même mot s'applique maintenant à une grande variété d'effets, à tous les détails d'une brillante science.

L'électricité était restée long-temps, dans les mains des physiciens, le résultat presque exclusif de combinaisons compliquées que les phénomènes naturels présentaient rarement réunies. L'homme de génie, dont je dois aujourd'hui analyser les travaux, s'élança le premier hors de ces étroites limites. Avec le secours de quelques appareils microscopiques, il vit, il trouva l'électricité partout, dans la combustion, dans l'évaporation, dans le simple attouchement de deux corps dissemblables. Il assigna ainsi à cet agent puissant un rôle immense qui, dans les phénomènes terrestres, le cède à peine à celui de la pesanteur.

La filiation de ces importantes découvertes m'a semblé devoir être tracée avec quelques développemens. J'ai cru qu'à une époque où le besoin de connaissances positives est si généralement senti, les éloges académiques pourraient devenir des chapitres anticipés d'une histoire générale des sciences. Au reste, c'est ici de ma part un simple essai sur lequel j'appelle franchement la critique sévère et éclairée du public.

Alexandre Volta, l'un des huit associés étrangers de l'Académie des Sciences, naquit à Come, dans le Milanais, le 18 février 1745, de Philippe Volta et de Madeleine de Conti Inzaghi. Il fit ses premières études sous la surveillance paternelle, dans l'école publique de sa villenatale. D'heureuses dispositions, une application soutenue, un grand esprit d'ordre, le placèrent bientôt à la tête de ses condisciples.

A dix-huit ans, le studieux écolier était déjà en commerce de lettres avec Nollet, sur les questions les plus délicates de la physique. A dix ans, il composa un

poëme latin, qui n'a pas encore vu le jour, et dans lequel il décrivit les phénomènes découverts par les plus célèbres expérimentateurs du temps. On dit alors que la vocation de Volta était encore incertaine; pour moi, je ne saurais en convenir : un jeune homme ne doit guère tarder à changer son art poétique contre une cornue, dès qu'il a eu la singulière pensée de choisir la chimie pour sujet de ses compositions littéraires. Si l'on excepte en effet quelques vers destinés à célébrer le voyage de Saussure au sommet du Mont-Blanc, nous ne trouverons plus dans la longue carrière de l'illustre physicien que des travaux consacrés à l'étude de la nature.

Volta eut la hardiesse, à l'âge de vingt-quatre ans, d'aborder, dans son premier Mémoire, la question si délicate de la bouteille de Leyde. Cet appareil avait été découvert en 1746. La singularité de ses effets aurait amplement suffi pour justifier la curiosité qu'il excita dans toute l'Europe; mais cette curiosité fut due aussi, en grande partie, à la folle exagération de Muschembroëk; à l'inexplicable frayeur qu'éprouva ce physicien en recevant une faible décharge, à laquelle, disait-il emphatiquement, il ne s'exposerait pas de nouveau pour le plus beau royaume de l'univers. Au surplus, les nombreuses théories dont la bouteille devint successivement l'objet, mériteraient peu d'être recueillies aujourd'hui. C'est à Franklin qu'est dû l'honneur d'avoir éclairci cet important problème, et le travail de Volta, il faut le reconnaître, semble avoir peu ajouté à celui de l'illustre philosophe américain.

Le second Mémoire du physicien de Come parut dans

l'année 1771. Ici on ne trouve déjà presque plus aucune idée systématique. L'observation est le seul guide de l'auteur dans les recherches qu'il entreprend pour déterminer la nature de l'électricité des corps recouverts de tel ou tel autre enduit; pour assigner les circonstances de température, de couleur, d'élasticité, qui font varier le phénomène; pour étudier soit l'électricité produite par frottement, par percussion, par pression; soit celle qu'on engendre à l'aide de la lime ou du racloir; soit enfin les propriétés d'une nouvelle espèce de machine électrique dans laquelle le plateau mobile et les supports isolans étaient de bois desséché.

De ce côté-ci des Alpes, les deux premiers Mémoires de Volta furent à peine lus. En Italie, ils produisirent, au contraire, une assez vive sensation. L'autorité, dont les prédilections sont si généralement malencontreuses partout où dans son amour aveugle pour le pouvoir absolu elle refuse jusqu'au modeste droit de présentation à des juges compétens, s'empressa elle-même d'encourager le jeune expérimentateur. Elle le nomma régent de l'école royale de Come, et bientôt après professeur de physique.

Les missionnaires de Pékin, dans l'année 1755, communiquèrent aux savans de l'Europe un fait important que le hasard leur avait présenté, concernant l'électricité par influence qui, sur certains corps, se montre ou disparaît suivant que ces corps sont séparés ou en contact immédiat. Ce fait donna naissance à d'intéressantes recherches d'Æpinus, de Wilcke, de Cigna et de Beccaria. Volta à son tour en fit l'objet d'une étude toute particulière. Il y trouva le germe de l'*électrophore*

perpétuel, instrument admirable, qui, même sous le plus petit volume, est une source intarissable de fluide électrique, où, sans avoir besoin d'engendrer aucune espèce de frottement, et quelles que soient les circonstances atmosphériques, le physicien peut aller sans cesse puiser des charges d'égale force.

Au Mémoire sur l'Électrophore succéda, en 1778, un autre travail très important. Déjà on avait reconnu qu'un corps donné, vide ou plein, a la même capacité électrique, pourvu que la surface reste constante. Une observation de Lemonnier indiquait, de plus, qu'à égalité de surface, la forme du corps n'est pas sans influence. C'est Volta, toutefois, qui le premier établit ce principe sur une base solide. Ses expériences montrèrent que, de deux cylindres, de même surface, le plus long reçoit la plus forte charge, de manière que partout où le local le permet, il y a un immense avantage à substituer aux larges conducteurs des machines ordinaires, un système de très petits cylindres, quoiqu'en masse ceux-ci ne forment pas un volume plus grand. En combinant, par exemple, 16 files de minces bâtons argentés de 1000 pieds de longueur chacune, on aurait, suivant Volta, une machine dont les étincelles, véritablement fulminantes, tueraient les plus gros animaux.

Il n'est pas une seule des découvertes du professeur de Come qui soit le fruit du hasard. Tous les instrumens dont il a enrichi la science, existaient en principe dans son imagination avant qu'aucun artiste travaillât à leur exécution matérielle. Il n'y eut rien de fortuit, par exemple, dans les modifications que Volta fit subir à

l'électrophore pour le transformer en *condensateur*, véritable microscope d'une espèce nouvelle, qui décèle la présence du fluide électrique là où tout autre moyen resterait muet.

Les années 1776 et 1777 nous montreront Volta travaillant pendant quelques mois sur un sujet de pure chimie. Toutefois, l'électricité, sa science de prédilection, viendra s'y rattacher par les combinaisons les plus heureuses.

A cette époque, les chimistes n'ayant encore trouvé le gaz inflammable natif que dans des mines de charbon de terre et de sel gemme, le regardaient comme un des attributs exclusifs du règne minéral. Volta, dont les réflexions avaient été dirigées sur cet objet par une observation accidentelle du père Campi, montra qu'on se trompait. Il prouva que la putréfaction des substances animales et végétales est toujours accompagnée d'une production de gaz inflammable; que, si l'on remue le fond d'une eau croupissante, la vase d'une lagune, ce gaz s'échappe à travers le liquide, en produisant toutes les apparences de l'ébullition ordinaire. Ainsi, le *gaz inflammable* des marais qui a tant occupé les chimistes depuis quelques années, est, quant à son origine, une découverte de Volta.

Cette découverte devait faire croire que certains phénomènes naturels, que ceux, par exemple, des terrains enflammés et des fontaines ardentes, avaient une cause semblable; mais Volta savait trop à quel point la nature se joue de nos fragiles conceptions, pour s'abandonner légèrement à de simples analogies. Il s'empressa (1780) d'aller visiter les célèbres terrains de *Pietra Mala*, de

l'immensité de l'Océan, les plaines si prodigieusement élevées de l'Asie ou de l'Amérique, les cimes neigeuses des Cordillères et de l'Himalaya, seraient également impuissantes. Étudier tout ce qu'à l'époque actuelle ce grand phénomène a d'accessible, recueillir des données exactes que les siècles à venir féconderont, tel était le devoir que les physiciens se sont empressés d'accomplir surtout depuis que l'eudiomètre à étincelle électrique leur en a donné les moyens. Pour répondre à quelques objections que les premiers essais de cet instrument avaient fait naître, MM. de Humboldt et Gay-Lussac le soumirent, en l'an XIII, au plus scrupuleux examen. Lorsque de pareils juges déclarent qu'aucun des eudiomètres connus n'approche en exactitude de celui de Volta, le doute même ne serait pas permis.

Puisque j'ai abandonné l'ordre chronologique, avant de m'occuper des deux plus importans travaux de notre vénérable confrère, avant d'analyser ses recherches sur l'électricité atmosphérique, avant de caractériser sa découverte de la pile, je signalerai, en quelques mots, les expériences qu'il publia pendant l'année 1793, au sujet de la dilatation de l'air.

Cette question capitale avait déjà attiré l'attention d'un grand nombre de physiciens habiles, qui ne s'étaient accordés ni sur l'accroissement total de volume que l'air éprouve entre les températures fixes de la glace fondante et de l'ébullition, ni sur la marche des dilatations dans les températures intermédiaires. Volta découvrit la cause de ces discordances; il montra qu'en opérant dans un vase contenant de l'eau, on doit trouver des dilatations croissantes; que, s'il n'y a dans l'ap-

pareil d'autre humidité que celle dont les parois vitreuses sont ordinairement recouvertes, la dilatation apparente de l'air peut être croissante dans le bas de l'échelle thermométrique, et décroissante dans les degrés élevés; il prouva, enfin, par des mesures délicates, que l'air atmosphérique, s'il est renfermé dans un vase parfaitement sec, se dilate proportionnellement à sa température, quand celle-ci est mesurée sur un thermomètre à mercure portant des divisions égales; or, comme les travaux de Deluc et de Crawford paraissaient établir qu'un pareil thermomètre donne les vraies mesures des quantités de chaleur, Volta se crut autorisé à énoncer la loi si simple qui découlait de ses expériences, dans ces nouveaux termes dont chacun appréciera l'importance, l'élasticité d'un volume donné d'air atmosphérique est proportionnelle à sa chaleur.

Lorsqu'on échauffait de l'air pris à une basse température et contenant toujours la même quantité d'humidité, sa force élastique augmentait comme celle de l'air sec. Volta en conclut que la vapeur d'eau et l'air proprement dit se dilatent précisément de même. Tout le monde sait aujourd'hui que ce résultat est exact; mais l'expérience du physicien de Come devait laisser des doutes; car aux températures ordinaires la vapeur d'eau se mêle à l'air atmosphérique dans de très petites proportions.

Volta appelait le travail que je viens d'analyser, une simple ébauche. D'autres recherches très nombreuses et du même genre auxquelles il s'était livré, devaient faire partie d'un Mémoire qui n'a jamais vu le jour. Au reste, sur ce point, la science est aujourd'hui complète, grâce

à MM. Gay-Lussac et Dalton. Les expériences de ces ingénieux physiciens, faites à une époque où le Mémoire de Volta, quoique publié, n'était encore connu ni en France ni en Angleterre, étendent à tous les gaz, permanens ou non, la loi donnée par le savant italien. Elles conduisent de plus dans tous les cas au même coefficient de dilatation.

Je ne m'occuperai des recherches de Volta sur l'électricité atmosphérique qu'après avoir tracé un aperçu rapide des expériences analogues qui les avaient précédées. Pour juger sainement de la route qu'un voyageur a parcourue, il est souvent utile d'apercevoir d'un même coup-d'œil le point de départ et la dernière station.

Le docteur Wall, qui écrivait en 1708, doit être nommé ici le premier, car on trouve dans un de ses Mémoires cette ingénieuse réflexion : « La lumière et « le craquement des corps électrisés semblent, *jusqu'à « un certain point*, représenter l'éclair et le tonnerre.» Stephen Grey publiait, à la date de 1735, une remarque analogue. « Il est probable, disait cet illustre physicien, « qu'avec le temps on trouvera les moyens de concen- « trer de plus abondantes quantités de feu électrique et « d'augmenter la force d'un agent qui, d'après plusieurs « de mes expériences, s'il est permis de comparer les « grandes aux petites choses, paraît être de la même « nature que le tonnerre et les éclairs. »

La plupart des physiciens n'ont vu dans ces passages que de simples comparaisons. Ils ne croient pas qu'en assimilant les effets de l'électricité à ceux du tonnerre, Wall et Grey aient prétendu en conclure l'identité des

causes. Ce doute, au surplus, ne serait pas applicable aux aperçus insérés par Nollet, en 1746, dans ses Leçons de physique expérimentale. Là, en effet, suivant l'auteur, une nuée orageuse, au-dessus des objets terrestres, n'est autre chose qu'un corps électrisé placé en présence de corps qui ne le sont pas. *Le tonnerre, entre les mains de la nature, c'est l'électricité entre les mains des physiciens.* Plusieurs similitudes d'action sont signalées; rien ne manque, en un mot, à cette ingénieuse théorie, si ce n'est la seule chose dont une théorie ne saurait se passer pour prendre définitivement place dans la science, la sanction d'expériences directes.

Les premières vues de Franklin sur l'analogie de l'électricité et du tonnerre n'étaient, comme les idées antérieures de Nollet, que de simples conjectures. Toute la différence, entre les deux physiciens, se réduisait alors à un projet d'expérience, dont Nollet n'avait pas parlé, et qui semblait promettre des argumens définitifs pour ou contre l'hypothèse. Dans cette expérience on devait, par un temps d'orage, rechercher si une tige métallique isolée et terminée par une pointe ne donnerait pas des étincelles analogues à celles qui se détachent du conducteur de la machine électrique ordinaire.

Sans porter atteinte à la gloire de Franklin, je dois remarquer que l'expérience proposée était presque inutile. Les soldats de la cinquième légion romaine l'avaient déjà faite pendant la guerre d'Afrique, le jour où, comme César le rapporte, le fer de tous les javelots parut en feu à la suite d'un orage. Il en est de même des nombreux navigateurs à qui *Castor et Pollux* s'étaient montrés, soit aux pointes métalliques des mâts ou des

vergues, soit sur d'autres parties saillantes de leurs navires. Enfin, dans certaines contrées, en Frioul par exemple, au château de Duino, le factionnaire exécutait strictement ce que désirait Franklin, lorsque, conformément à sa consigne, et dans la vue de décider quand il fallait en mettant une cloche en branle avertir les campagnards de l'approche d'un orage, il allait examiner avec sa hallebarde si le fer d'une pique plantée verticalement sur le rempart donnait des étincelles. Au reste, soit que plusieurs de ces circonstances fussent ignorées, soit qu'on ne les trouvât pas démonstratives, des essais directs semblèrent nécessaires, et c'est à Dalibard, notre compatriote, que la science en a été redevable. Le 18 mai 1752, pendant un orage, la grande tige de métal pointue qu'il avait établie dans un jardin de Marly-la-Ville, donnait de petites étincelles, comme le fait le conducteur de la machine électrique ordinaire quand on en approche un fil de fer. Franklin ne réalisa cette même expérience aux Etats-Unis, à l'aide d'un cerf-volant, qu'un mois plus tard. Les paratonnerres en étaient la conséquence immédiate. L'illustre physicien d'Amérique s'empressa de le proclamer.

La partie du public qui, en matière de sciences, est réduite à juger sur parole, ne se prononce presque jamais à demi. Elle admet ou rejette, qu'on me passe ce terme, avec emportement. Les paratonnerres, par exemple, devinrent l'objet d'un véritable enthousiasme dont il est curieux de suivre les élans dans les écrits de l'époque. Ici vous trouvez des voyageurs qui, en rase campagne, croient conjurer la foudre en mettant l'épée à la main contre les nuages, dans la posture d'Ajax me-

naçant les cieux : là, des gens d'église, à qui leur costume interdit l'épée, regrettent amèrement d'être privés de ce talisman conservateur; celui-ci propose sérieusement, comme un préservatif infaillible, de se placer sous une gouttière, dès le début de l'orage, attendu que les étoffes mouillées sont d'excellens conducteurs de l'électricité; celui-là invente certaines coiffures d'où pendent de longues chaînes métalliques qu'il faut avoir grand soin de laisser constamment traîner dans le ruisseau, etc., etc. Quelques physiciens, il faut le dire, ne partageaient pas cet engouement. Ils admettaient l'identité de la foudre et du fluide électrique, l'expérience de Marly-la-Ville ayant à cet égard prononcé définitivement; mais les rares étincelles qui étaient sorties de la tige et leur petitesse, faisaient douter qu'on pût épuiser ainsi l'immense quantité de matière fulminante dont une nuée orageuse doit être chargée. Les effrayantes expériences faites par Romas de Nérac ne vainquirent pas leur opposition, parce que cet observateur s'était servi d'un cerf-volant à corde métallique qui allait, à plusieurs centaines de pieds de hauteur, puiser le tonnerre dans la région même des nuages. Bientôt, cependant, la mort déplorable de Richman (1), occasionée par la simple décharge provenant de la barre isolée du paratonnerre ordinaire que ce physicien distingué avait fait établir sur sa maison de Saint-Pétersbourg, vint fournir de nouvelles lumières. Les érudits virent dans cette fin tragique l'explication du passage où Pline le naturaliste

---

(1) Le 6 août 1753.

rapporte que Tullus Hostilius fut foudroyé pour avoir mis peu d'exactitude dans l'accomplissement des cérémonies à l'aide desquelles Numa, son prédécesseur, forçait le tonnerre à descendre du ciel. D'autre part, et ceci avait plus d'importance, les physiciens sans prévention trouvèrent dans le même événement une donnée qui leur manquait encore, savoir qu'en certaines circonstances, une barre de métal peu élevée arrache aux nuées orageuses non pas seulement d'imperceptibles étincelles, mais de véritables torrens d'électricité. Aussi, à partir de cette époque, les discussions relatives à l'efficacité des paratonnerres n'ont eu aucun intérêt. Je n'en excepte même pas le vif débat sur les paratonnerres terminés en pointe ou en boule, qui divisa quelque temps les savans anglais. Personne, en effet, n'ignore aujourd'hui que George III était le promoteur de cette polémique; qu'il se déclara pour les paratonnerres en boule, parce que Franklin, alors son heureux antagoniste sur des questions politiques d'une immense importance, demandait qu'on les terminât en pointe, et que cette discussion, tout bien considéré, appartient plutôt, comme très petit incident, à l'histoire de la révolution américaine qu'à celle de la science.

Les résultats de l'expérience de Marly étaient à peine connus, que Lemonnier, de cette Académie, fit établir dans son jardin de Saint-Germain-en-Laye, une longue barre métallique verticale qu'il isola du sol avec quelques nouvelles précautions; eh bien! dès ce moment, les aigrettes électriques lui apparurent (juillet et septembre 1752), non-seulement quand le tonnerre grondait, non-seulement quand l'atmosphère était couverte

de nuages menaçans, mais encore *par un ciel parfaitement serein.* Une belle découverte devint ainsi le fruit de la modification en apparence la plus insignifiante dans le premier appareil de Dalibard.

Lemonnier reconnut sans peine que cette *foudre des jours sereins* dont il venait de devoiler l'existence, était soumise toutes les 24 heures à des variations régulières d'intensité. Beccaria traça les lois de cette période diurne à l'aide d'excellentes observations. Il établit de plus ce fait capital, que dans toutes les saisons, à toutes les hauteurs, par tous les vents, l'électricité d'un ciel serein est constamment positive ou vitrée.

En suivant ainsi par ordre de dates les progrès de nos connaissances sur l'électricité atmosphérique, j'arrive aux travaux dont Volta a enrichi cette branche importante de la météorologie. Ces travaux ont eu tour à tour pour objet le perfectionnement des moyens d'observation et l'examen minutieux des diverses circonstances dans lesquelles se développe le fluide électrique qui ensuite va envahir toutes les régions de l'air.

Quand une branche des sciences vient de naître, les observateurs ne s'occupent guère que de la découverte de nouveaux phénomènes, réservant leur appréciation numérique pour une autre époque. Dans l'électricité, par exemple, plusieurs physiciens s'étaient fait une réputation justement méritée; disons plus, la bouteille de Leyde ornait déjà tous les cabinets de l'Europe, et personne n'avait encore imaginé un véritable électromètre. Le premier instrument de ce genre qu'on ait exécuté ne remonte qu'à l'année 1749. Il était dû à deux membres de cette Académie, Darcy et Le Roy. Son peu

de mobilité dans les petites charges empêcha qu'il ne fût adopté.

L'électromètre proposé par Nollet (1752) paraissait au premier aperçu plus simple, plus commode et surtout infiniment plus sensible. Il devait se composer de deux fils qui, après avoir été électrisés, ne pouvaient manquer, par un effet de répulsion, de s'ouvrir comme les deux branches d'un compas. La mesure cherchée se serait ainsi réduite à l'observation d'un angle.

Cavallo réalisa ce que Nollet avait seulement indiqué (1780). Ses fils étaient de métal et portaient à leurs extrémités de petites sphères de moelle de sureau.

Volta, enfin, supprima le sureau et substitua des pailles sèches aux fils métalliques. Ce changement paraîtrait sans importance, si l'on ne disait que le nouvel électromètre possède seul la propriété précieuse, et tout-à-fait inattendue, de donner entre 0 et 30° des écartemens angulaires des deux pailles exactement proportionnels aux charges électriques.

La lettre à Lichtenberg, en date de 1786, dans laquelle Volta établit par de nombreuses expériences les propriétés des électromètres à pailles, renferme sur les moyens de rendre ces instrumens comparables, sur la mesure des plus fortes charges, sur certaines combinaisons de l'électromètre et du condensateur, des vues intéressantes dont on est étonné de ne trouver aucune trace dans les ouvrages les plus récens. Cette lettre ne saurait être trop recommandée aux jeunes physiciens. Elle les initiera à l'art si difficile des expériences; elle leur apprendra à se défier des premiers aperçus, à varier sans cesse la forme des appareils; et si une imagination im-

patiente devait leur faire abandonner la voie lente, mais certaine, de l'observation, pour de séduisantes rêveries, peut-être seront-ils arrêtés sur ce terrain glissant, en voyant un homme de génie qu'aucun détail ne rebutait. Et d'ailleurs, à une époque où, sauf quelques honorables exceptions, la publication d'un livre est une opération purement mercantile; où les traités de science, surtout, taillés sur le même patron, ne diffèrent entre eux que par des nuances de rédaction souvent imperceptibles; où chaque auteur néglige bien scrupuleusement toutes les expériences, toutes les théories, tous les instrumens que son prédécesseur immédiat a oubliés ou méconnus, on accomplit, je crois, un devoir en dirigeant l'attention des commençans vers les sources originales. C'est là, et là seulement qu'ils puiseront d'importans sujets de recherches; c'est là qu'ils trouveront l'histoire fidèle des découvertes, qu'ils apprendront à distinguer clairement le vrai de l'incertain, à se défier, enfin, des théories hasardées que les compilateurs sans discernement adoptent avec une aveugle confiance.

Lorsqu'en profitant de la grande action que les pointes exercent sur le fluide électrique, Saussure fut parvenu (1785), par la simple addition d'une tige de huit à neuf décimètres de long, à beaucoup augmenter la sensibilité de l'électromètre de Cavallo; lorsqu'à la suite de tant de minutieuses expériences, les fils métalliques portant des boules de moelle de sureau du physicien de Naples, eurent été remplacés par des pailles sèches, on dut croire que ce petit appareil ne pourrait guère recevoir d'autres améliorations importantes. Volta, cependant, en 1787, parvint à étendre considérablement sa puissance, sans

rien changer à sa construction primitive. Il eut recours, pour cela, au plus étrange des expédiens : il adapta à la pointe de la tige métallique introduite par Saussure, soit une bougie, soit même une simple mèche enflammée !

Personne assurément n'aurait prévu un pareil résultat ! Les expérimentateurs découvrirent de bonne heure que la flamme est un excellent conducteur de l'électricité ; mais cela même ne devait-il pas éloigner la pensée de l'employer comme puissance collectrice ? Au reste, Volta, doué d'un sens si droit, d'une logique si sévère, ne s'abandonna entièrement aux conséquences du fait étrange qui venait de s'offrir à lui, qu'après l'avoir expliqué. Il trouva que si une bougie amène sur la pointe qu'elle surmonte, trois ou quatre fois plus d'électricité qu'on n'en recueillerait autrement, c'est à cause du courant d'air qu'engendre la flamme, c'est à raison des communications multipliées qui s'établissent ainsi entre la pointe de métal et les molécules atmosphériques.

Puisque des flammes enlèvent l'électricité à l'air beaucoup mieux que des tiges métalliques pointues, ne s'ensuit-il pas, dit Volta, que le meilleur moyen de prévenir les orages ou de les rendre peu redoutables, serait d'allumer d'énormes feux au milieu des champs, ou mieux encore, sur des lieux élevés. Après avoir réfléchi sur les grands effets du très petit lumignon de l'électromètre, on ne voit rien de déraisonnable à supposer qu'une large flamme puisse, en peu d'instans, dépouiller de tout fluide électrique d'immenses volumes d'air et de vapeur.

Volta désirait qu'on soumît cette idée à l'épreuve

d'une expérience directe. Jusqu'ici ses vœux n'ont pas été entendus. Peut-être obtiendrait-on à cet égard quelques notions encourageantes, si l'on comparait les observations météorologiques des comtés de l'Angleterre que tant de hauts fourneaux et d'usines transforment nuit et jour en océans de feu, à celles des comtés agricoles environnans.

Les feux paratonnerres firent sortir Volta de la gravité sévère qu'il s'était constamment imposée. Il essaya d'égayer son sujet aux dépens des érudits qui, semblables au fameux Dutens, aperçoivent toujours, mais après coup, dans quelque ancien auteur, les découvertes de leurs contemporains. Il les engage à remonter, dans ce cas, jusqu'aux temps fabuleux de la Grèce et de Rome; il appelle leur attention sur les sacrifices à ciel ouvert, sur les flammes éclatantes des autels, sur les noires colonnes de fumée qui, du corps des victimes, s'élevaient dans les airs; enfin, sur toutes les circonstances des cérémonies que le vulgaire croyait destinées à apaiser la colère des dieux, à désarmer le bras fulminant de Jupiter. Tout cela ne serait qu'une simple expérience de physique, dont les prêtres seuls possédaient le secret, et destinée à ramener silencieusement sur la terre l'électricité de l'air et des nuées. Les Grecs et les Romains, aux époques les plus brillantes de leur histoire, faisaient, il est vrai, les sacrifices dans des temples fermés; mais, ajoute Volta, cette difficulté n'est pas sans réplique, puisqu'on peut dire que Pythagore, Aristote, Cicéron, Pline, Sénèque, étaient des ignorans qui, même par simple tradition, n'avaient pas les connaissances scientifiques de leurs devanciers!

La critique ne pouvait être plus incisive; mais, pour en attendre quelque effet, il faudrait oublier qu'en cherchant dans de vieux livres les premiers rudimens vrais ou faux des grandes découvertes, les Zoïles de toutes les époques se proposent bien moins d'honorer un mort que de déconsidérer un de leurs contemporains!

Presque tous les physiciens attribuent les phénomènes électriques à deux fluides de nature diverse, qui, dans certaines circonstances, vont s'accumuler séparément à la surface des corps. Cette hypothèse conduisait naturellement à rechercher de quelle source émane l'électricité atmosphérique. Le problème était important. Une expérience délicate, quoique très simple, mit sur la voie de la solution.

Dans cette expérience, un vase isolé d'où l'eau s'évaporait, donnait, à l'aide du condensateur de Volta, des indices manifestes d'électricité négative.

Je regrette de ne pouvoir dire, avec une entière certitude, à qui appartient cette expérience capitale. Volta rapporte dans un de ses Mémoires qu'il y avait songé dès l'année 1778, mais que diverses circonstances l'ayant empêché de la tenter, ce fut à Paris seulement et dans le mois de mars 1780 qu'elle lui réussit, *en compagnie* de quelques membres de l'Académie des Sciences. D'une autre part, Lavoisier et Laplace, à la dernière ligne du Mémoire qu'ils publièrent sur le même sujet, disent seulement : *Volta voulut bien assister à nos expériences et nous y être utile.*

Comment concilier deux versions aussi contradictoires? Une note historique, publiée par Volta lui-même, est loin de dissiper tous les doutes. Cette note,

quand on l'examine attentivement, ne dit, d'une manière expresse, ni à qui l'idée de l'expérience appartient, ni lequel des trois physiciens devina qu'elle réussirait à l'aide du condensateur. Le premier essai fait à Paris par Volta et les deux savans français réunis, fut infructueux, l'état hygrométrique de l'atmosphère n'ayant pas été favorable. Peu de jours après, à la campagne de Lavoisier, les signes électriques devinrent manifestes quoiqu'on n'eût pas changé les moyens d'observation. Volta n'assistait point à la dernière épreuve.

Cette circonstance a été l'origine de toutes les difficultés. Quelques physiciens, en thèse générale, considèrent comme inventeurs, sans plus ample examen, ceux qui les premiers, appelant l'expérience à leur aide, ont constaté l'existence d'un fait. D'autres ne voient qu'un mérite secondaire dans le travail, suivant eux presque matériel, que les expériences nécessitent. Ils réservent leur estime pour ceux qui les ont projetées.

Ces principes sont l'un et l'autre trop exclusifs. Pascal laissa à Perrier, son beau-frère, le soin de monter sur le Puy-de-Dôme pour y observer le baromètre, et le nom de Pascal est cependant le seul qu'on associe à celui de Torricelli, en parlant des preuves de la pesanteur de l'air. Michell et Cavendish, au contraire, aux yeux des physiciens éclairés, ne partagent avec personne le mérite de leur célèbre expérience sur l'attraction des corps terrestres, quoique avant eux on eût bien souvent songé à la faire : ici, en effet, l'exécution était tout. Le travail de Volta, Lavoisier et Laplace, ne rentre ni dans l'une ni dans l'autre de ces deux catégories. Je l'admettrai, si l'on veut, un homme de génie pouvait seul imaginer

que l'électricité concourt à la génération des vapeurs; mais, pour faire sortir cette idée du domaine des hypothèses, il fallait créer des moyens particuliers d'observation, et même de nouveaux inst[illegible]s. Ceux dont Lavoisier et Laplace se servirent [illegible] dûs à Volta. On les construisit à Paris sous ses yeux : il assista aux premiers essais. Des preuves aussi multipliées d'une coopération directe rattachent incontestablement le nom de Volta à toute théorie de l'électricité des vapeurs; qui oserait, cependant, en l'absence d'une déclaration contraire et positive de ce grand physicien, affirmer que l'expérience ne fût pas entreprise à la suggestion des savans français? Dans le doute, ne sera-t-il point naturel, en-deçà comme au-delà des Alpes, de ne plus séparer, en parlant de ces phénomènes, les noms de Volta, de Lavoisier, de Laplace; de cesser d'y voir, ici une question de nationalité mal entendue, là un sujet d'accusations virulentes qu'on pourrait à peine excuser si aucun nuage n'obscurcissait la vérité?

Ces réflexions mettront fin, je l'espère, à un fâcheux débat que des passions haineuses s'attachaient à perpétuer; elles montreront, en tout cas, par un nouvel exemple, combien la propriété des œuvres de l'esprit est un sujet délicat. Lorsque trois des plus beaux génies du XVIIIe siècle, déjà parvenus au faîte de la gloire, n'ont pas pu s'accorder sur la part d'invention qui revenait à chacun d'eux dans une expérience faite en commun, devra-t-on s'étonner de voir naître de tels conflits entre des débutans?

Malgré l'étendue de cette digression, je ne dois pas abandonner l'expérience qui l'a amenée sans avoir si-

gnalé toute son importance, sans avoir montré qu'elle est la base d'une branche très curieuse de la météorologie. Deux mots, au reste, me suffiront.

Lorsque le vase métallique isolé dans lequel l'eau s'évapore, devient électrique (1), c'est, dit Volta, que pour passer de l'état liquide à l'état aériforme, cette eau emprunte aux corps qu'elle touche, non-seulement de la chaleur, mais aussi de l'électricité. Le fluide électrique est donc une partie intégrante des grandes masses de vapeurs qui se forment journellement aux dépens des eaux de la mer, des lacs et des rivières. Ces vapeurs, en s'élevant, trouvent dans les hautes régions de l'atmosphère un froid qui les condense. Leur fluide électrique constituant s'y dégage, il s'y accumule, et la faible conductibilité de l'air empêche qu'il ne soit rendu à la terre, d'où il tire son origine, si ce n'est par la pluie, la neige, la grêle ou de violentes décharges.

Ainsi, d'après cette théorie, le fluide électrique qui, dans un jour d'orage, promène instantanément ses éblouissantes clartés de l'orient au couchant, et du nord au midi; qui donne lieu à des explosions si retentissantes; qui, en se précipitant sur la terre, porte toujours avec lui la destruction, l'incendie et la mort, serait le produit de l'évaporation journalière de l'eau, la suite

(1) On sait aujourd'hui que l'expérience ne réussit pas quand on opère sur de l'eau distillée. Cette circonstance, certainement fort curieuse quant à la théorie de l'évaporation, n'atténue en rien l'importance météorologique du travail de Lavoisier, Volta et Laplace, puisque l'eau des mers, des lacs et des rivières n'est jamais parfaitement pure

inévitable d'un phénomène qui se développe par des nuances tellement insensibles que nos sens ne sauraient en saisir les progrès! Quand on compare les effets aux causes, la nature, il faut l'avouer, présente de singuliers contrastes!

J'arrive maintenant à l'une de ces rares époques dans lesquelles un fait capital et inattendu, fruit ordinaire de quelque heureux hasard, est fécondé par le génie, et devient la source d'une révolution scientifique.

Le tableau détaillé des grands résultats qui ont été amenés par de très petites causes, ne serait pas moins piquant, peut-être, dans l'histoire des sciences que dans celle des nations. Si quelque érudit entreprend jamais de le tracer, la branche de la physique actuellement connue sous le nom de galvanisme, y occupera une des premières places. On peut prouver, en effet, que l'immortelle découverte de la pile se rattache, de la manière la plus directe, à un léger rhume dont une dame bolonaise fut attaquée en 1790, et au bouillon aux grenouilles que le médecin prescrivit comme remède.

Quelques uns de ces animaux, déjà dépouillés par la cuisinière de madame Galvani, gisaient sur une table, lorsque, par hasard, on déchargea au loin une machine électrique. Les muscles, quoiqu'ils n'eussent pas été frappés par l'étincelle, éprouvèrent, au moment de sa sortie, de vives contractions. L'expérience renouvelée réussit également bien avec toute espèce d'animaux, avec l'électricité artificielle ou naturelle, positive ou négative.

Ce phénomène était très simple. S'il se fût offert à quelque physicien habile, familiarisé avec les propriétés

du fluide électrique, il eût à peine excité son attention. L'extrême sensibilité de la grenouille, considérée comme électroscope, aurait été l'objet de remarques plus ou moins étendues; mais, sans aucun doute, on se serait arrêté là. Heureusement, et par une bien rare exception, le défaut de lumières devint profitable. Galvani, très savant anatomiste, était peu au fait de l'électricité. Les mouvemens musculaires qu'il avait observés, lui paraissant inexplicables, il se crut transporté dans un nouveau monde. Il s'attacha donc à varier ses expériences de mille manières. C'est ainsi qu'il découvrit un fait vraiment étrange, ce fait, que les membres d'une grenouille décapitée même depuis fort long-temps, eprouvent des contractions très intenses sans l'intervention d'aucune électricité étrangère, quand on interpose une lame métallique, ou, mieux encore, deux lames de métaux dissemblables entre un muscle et un nerf. L'étonnement du professeur de Bologne fut alors parfaitement légitime, et l'Europe entière s'y associa.

Une expérience dans laquelle des jambes, des cuisses, des troncs d'animaux dépecés depuis plusieurs heures, éprouvent les plus fortes convulsions, s'élancent au loin, paraissent enfin revenir à la vie, ne pouvait pas rester long-temps isolée. En l'analysant dans tous ses détails, Galvani crut y trouver les effets d'une bouteille de Leyde. Suivant lui, les animaux étaient comme des réservoirs de fluide électrique. L'électricité positive avait son siége dans les nerfs, l'électricité négative dans les muscles. Quant à la lame métallique interposée entre ces organes, c'était simplement le conducteur par lequel s'opérait la décharge.

Ces vues séduisirent le public; les physiologistes s'en emparèrent, l'électricité détrôna le fluide nerveux, qui alors occupait tant de place dans l'explication des phénomènes de la vie, quoique, par une étrange distraction, personne n'eût cherché à prouver son existence. On se flatta, en un mot, d'avoir saisi l'agent physique qui porte au *sensorium* les impressions extérieures; qui place chez les animaux la plupart des organes aux ordres de leur intelligence; qui engendre les mouvemens des bras, des jambes, de la tête, dès que la volonté a prononcé. Hélas! ces illusions ne furent pas de longue durée; tout ce beau roman disparut devant les expériences sévères de Volta.

Cet ingénieux physicien engendra d'abord des convulsions non plus, comme Galvani, en interposant deux métaux dissemblables entre un muscle et un nerf, mais en leur faisant toucher seulement un muscle.

Dès ce moment la bouteille de Leyde se trouvait hors de cause; elle ne fournissait plus aucun terme de comparaison possible. L'électricité négative des muscles, l'électricité positive des nerfs étaient de pures hypothèses sans base solide; les phénomènes ne se rattachaient plus à rien de connu; ils venaient, en un mot, de se couvrir d'un voile épais.

Volta, toutefois, ne se découragea point. Il prétendit que, dans sa propre expérience, l'électricité était le principe des convulsions; que le muscle y jouait un rôle tout-à-fait passif, et qu'il fallait le considérer simplement comme un conducteur par lequel s'opérait la décharge. Quant au fluide électrique, Volta eut la hardiesse de supposer qu'il était le produit inévitable de l'attou-

chement *des deux métaux* entre lesquels le muscle se trouvait compris : je dis des deux métaux et non pas des deux lames, car, suivant Volta, sans une différence dans *la nature* des deux corps en contact, aucun développement électrique ne saurait avoir lieu.

Les physiciens de tous les pays de l'Europe, et Volta lui-même, adoptèrent à l'origine du galvanisme les vues de l'inventeur. Ils s'accordèrent à regarder les convulsions spasmodiques des animaux morts comme l'une des plus grandes découvertes des temps modernes. Pour peu qu'on connaisse le cœur humain, on a déjà deviné qu'une théorie destinée à rattacher ces curieux phénomènes aux lois ordinaires de l'électricité, ne pouvait être admise par Galvani et par ses disciples, qu'avec une extrême répugnance. En effet, l'école bolonaise en corps défendit pied à pied l'immense terrain que la prétendue électricité animale avait d'abord envahi sans obstacle.

Parmi les faits nombreux que cette célèbre école opposa au physicien de Come, il en est un qui, par sa singularité, tint un moment les esprits en suspens. Je veux parler des convulsions que Galvani lui-même engendra en touchant les muscles de la grenouille avec deux lames, non pas dissemblables, comme Volta le croyait nécessaiae, mais tirées toutes deux d'une seule et même plaque métallique. Cet effet, quoiqu'il ne fût pas constant, présentait en apparence une objection insurmontable contre la nouvelle théorie.

Volta répondit que les lames employées par ses adversaires pouvaient être identiques quant au nom qu'elles portaient, quant à leur nature chimique, et différer ce-

pendant entre elles par d'autres circonstances, de manière à jouir de propriétés entièrement distinctes. Dans ses mains, en effet, des couples inactifs, composés de deux portions contiguës d'une même lame métallique, acquirent une certaine puissance dès qu'il eut changé la température, le degré de recuit, ou le poli d'un seul des élémens.

Ainsi, ce débat n'ébranla point la théorie du célèbre professeur. Il prouva seulement que le mot *dissemblable*, appliqué à deux élémens métalliques superposés, avait été compris, quant aux phénomènes électriques, dans un sens beaucoup trop restreint.

Volta eut à soutenir un dernier et rude assaut. Cette fois, ses amis eux-mêmes le crurent vaincu sans retour. Le docteur Valli, son antagoniste, avait engendré des convulsions par le simple attouchement de deux parties de la grenouille, sans aucune intervention de ces armures métalliques qui, dans toutes les expériences analogues, avaient été, suivant notre confrère, le principe générateur de l'électricité.

Les lettres de Volta laissent deviner, dans plus d'un passage, combien il fut blessé du ton d'assurance avec lequel (je rapporte ses propres expressions) les galvanistes, *vieux et jeunes*, se vantaient de l'avoir réduit au silence. Ce silence, en tout cas, ne fut pas de longue durée. Un examen attentif des expériences de Valli prouva bientôt à Volta qu'il fallait, pour leur réussite, cette double condition : hétérogénéité aussi grande que possible entre les organes de l'animal amenés au contact; interposition entre ces mêmes organes d'une troisième substance. Le principe fondamental de la théorie

voltaïque, loin d'être ébranlé, acquérait ainsi une plus grande généralité. Les métaux ne formaient plus une classe à part. L'analogie conduisait à admettre que deux substances dissemblables, quelle qu'en fût la nature, donnaient lieu, par leur simple attouchement, à un développement d'électricité.

A partir de cette époque, les attaques des galvanistes n'eurent rien de sérieux. Leurs expériences ne se restreignirent plus aux très petits animaux. Ils engendrèrent dans les naseaux, dans la langue, dans les yeux d'un bœuf tué depuis long-temps, d'étranges mouvemens nerveux, fortifiant ainsi plus ou moins les espérances de ceux auxquels le galvanisme était apparu comme un moyen de ressusciter les morts. Quant à la théorie, ils n'apportaient aucune nouvelle lumière. En empruntant des argumens, non à la nature, mais à la grandeur des effets, les adeptes de l'école bolonaise ressemblaient fort à ce physicien qui, pour prouver que l'atmosphère n'est pas la cause de l'ascension du mercure dans le baromètre, imagina de substituer un large cylindre au tube étroit de cet instrument, et présentait ensuite comme une difficulté formidable, le nombre exact de quintaux de liquide soulevés.

Volta avait frappé à mort l'électricité animale. Ses conceptions s'étaient constamment adaptées aux expériences, mal comprises, à l'aide desquelles on espérait les saper. Cependant elle n'avait pas, disons plus, elle ne pouvait pas avoir encore l'entier assentiment des physiciens sans prévention. Le contact de deux métaux, de deux substances dissemblables, donnait naissance à un certain agent qui, comme l'électricité, produisait

des mouvemens spasmodiques. Sur ce fait, point de doute ; mais l'agent en question était-il véritablement électrique? Les preuves qu'on en donnait pouvaient-elles suffire ?

Lorsqu'on dépose sur la langue, dans un certain ordre, deux métaux dissemblables, on éprouve au moment de leur contact une saveur acide. Si l'on change ces métaux respectivement de place, la saveur devient alcaline. Or, en appliquant simplement la langue au conducteur d'une machine électrique ordinaire, on sent aussi un goût acide ou alcalin, suivant que le conducteur est électrisé en plus ou en moins. Dans ce cas-ci, le phénomène est incontestablement dû à l'électricité. N'est-il pas naturel, disait Volta, de déduire l'identité des causes de la ressemblance des effets; d'assimiler la première expérience à la seconde; de ne voir entre elles qu'une seule différence, savoir, le mode de production du fluide qui va exciter l'organe du goût?

Personne ne contestait l'importance de ce rapprochement. Le génie pénétrant de Volta pouvait y apercevoir les bases d'une entière conviction; le commun des physiciens devait demander des preuves plus explicites. Ces preuves, ces démonstrations incontestables devant lesquelles toute opposition s'évanouit, Volta les trouva dans une expérience capitale que je puis expliquer en peu de lignes.

On applique exactement face à face, et sans intermédiaire, deux disques polis de cuivre et de zinc attachés à des manches isolans. A l'aide de ces mêmes manches, on sépare ensuite les disques d'une manière brusque ; finalement on les présente, l'un après l'autre, au con-

densateur ordinaire, armé d'un électromètre : eh bien! *les pailles divergent à l'instant.* Les moyens connus montrent d'ailleurs que les deux métaux sont dans des états électriques contraires; que le zinc est positif et le cuivre négatif. En renouvelant plusieurs fois le contact des deux disques, leur séparation et l'attouchement de l'un d'eux avec le condensateur, Volta arriva, comme avec une machine ordinaire, à produire de vives étincelles.

Après ces expériences, tout était dit quant à la théorie des phénomènes galvaniques. La production de l'électricité par le simple contact de métaux dissemblables, venait de prendre place parmi les faits les plus importans et les mieux établis des sciences physiques. Si alors on pouvait encore émettre un vœu, c'était qu'on découvrît des moyens faciles d'augmenter ce genre d'électricité. De tels moyens sont aujourd'hui dans les mains de tous les expérimentateurs, et c'est au génie de Volta qu'on en est aussi redevable.

Au commencement de l'année 1800 (la date d'une aussi grande découverte ne peut être passée sous silence), à la suite de quelques vues théoriques, l'illustre professeur imagina de former une longue colonne, en superposant successivement une rondelle de cuivre, une rondelle de zinc et une rondelle de drap mouillé, avec la scrupuleuse attention de ne jamais intervertir cet ordre. Qu'attendre *à priori* d'une telle combinaison? Eh bien! je n'hésite pas à le dire, cette masse en apparence inerte, cet assemblage bizarre, cette *pile* de tant de couples de métaux dissemblables séparés par un peu de liquide, est, quant à la singularité des effets, le plus merveilleux

instrument que les hommes aient jamais inventé, sans en excepter le télescope et la machine à vapeur.

J'échapperai ici, j'en ai la certitude, à tout reproche d'exagération, si, dans l'énumération que je vais faire des propriétés de l'appareil de Volta, on me permet de citer à la fois et les propriétés que ce savant avait reconnues, et celles dont la découverte est due à ses successeurs.

A la suite du peu de mots que j'ai dits sur la composition de la pile, tout le monde aura remarqué que ses deux extrémités sont nécessairement dissemblables; que s'il y a du zinc à la base, il se trouvera du cuivre au sommet, et réciproquement. Ces deux extrémités ont pris le nom de *pôles*.

Supposons maintenant que deux fils métalliques soient attachés aux pôles opposés, cuivre et zinc, d'une pile voltaïque. L'appareil, dans cette forme, se prêtera aux diverses expériences que je désire signaler.

Celui qui tient l'un des fils seulement n'éprouve rien, tandis qu'au moment même où il les touche tous deux, il ressent une violente commotion. C'est, comme on voit, le phénomène de la fameuse bouteille de Leyde, qui, en 1746, excita à un si haut degré l'admiration de l'Europe. Mais la bouteille servait seulement une fois. Après chaque commotion, il fallait la recharger pour répéter l'expérience. La pile, au contraire, fournit à mille commotions successives. On peut donc, quant à ce genre d'effets, la comparer à la bouteille de Leyde, sous la condition d'ajouter qu'après chaque décharge, elle reprend subitement d'elle-même son premier état.

Si le fil qui part du pôle zinc est appuyé sur le bout

de la langue, et le fil du pôle cuivre sur un autre point, on sent une saveur acide très prononcée. Pour que cette saveur varie de nature, pour qu'elle devienne alcaline, il suffit de changer les deux fils de place.

Le sens de la vue n'échappe pas à l'action de cet instrument protée. Ici le phénomène paraîtra d'autant plus intéressant que la sensation lumineuse est excitée sans qu'il soit nécessaire de toucher l'œil. Qu'on applique le bout de l'un des fils sur le front, sur les joues, sur le nez, sur le menton et même sur la gorge ; à l'instant même où l'observateur saisit l'autre fil avec la main, il aperçoit, les yeux fermés, un éclair dont la vivacité et la forme varient suivant la partie de la face que le fluide électrique vient attaquer.

Des combinaisons analogues engendrent dans l'oreille des sons ou plutôt des bruits particuliers.

Ce n'est pas seulement sur les organes sains que la pile agit : elle excite, elle paraît ranimer ceux dans lesquels la vie semble tout-à-fait éteinte. Ici, sous l'action combinée des deux fils, les muscles d'une tête de supplicié éprouvaient de si effroyables convulsions, que les spectateurs fuyaient épouvantés. Là, le tronc de la victime se soulevait en partie ; ses mains s'agitaient, elles frappaient les objets voisins, elles soulevaient des poids de quelques livres. Les muscles pectoraux imitaient les mouvemens respiratoires ; tous les actes de la vie enfin se reproduisaient avec tant d'exactitude, qu'il fallait se demander si l'expérimentateur ne commettait pas un acte coupable, s'il n'ajoutait pas de cruelles souffrances à celles que la loi avait infligées au criminel qu'elle venait de frapper.

Les insectes, eux-mêmes, soumis à ces épreuves, donnent d'intéressans résultats. Les fils de la pile, par exemple, accroissent beaucoup la lumière des vers luisans; ils restituent le mouvement à une cigale morte, ils la font chanter.

Si laissant de côté les propriétés physiologiques de la pile, nous l'envisageons comme machine électrique, nous nous trouverons transportés dans cette région de la science que Nicholson et Carlisle, Hisinger et Berzelius, Davy, OErsted et Ampère ont cultivée d'une manière si brillante,

D'abord, chacun des fils considéré isolément, se montrera à la température ordinaire, à celle de l'air qui l'entoure. Au moment où ces fils se toucheront, ils acquerront une forte chaleur; suffisamment fins, ils deviendront incandescens; plus fins encore, ils se fondront tout-à-fait, ils couleront comme un liquide, fussent-ils de platine, c'est-à-dire du plus infusible des métaux connus. Ajoutons qu'avec une pile très forte, deux minces fils d'or ou de platine éprouvent au moment de leur contact une vaporisation complète; qu'ils disparaissent comme une vapeur légère.

Des charbons adaptés aux deux extrémités de ces mêmes fils, s'allument aussi dès qu'on les amène à se toucher. La lumière qu'ils répandent à la ronde est si pure, si éblouissante, si remarquable par sa blancheur, qu'on n'a pas dépassé les limites du vrai en l'appelant de la lumière solaire.

Qui sait même si l'analogie ne doit pas être poussée plus loin; si cette expérience ne résout pas un des plus grands problèmes de la philosophie naturelle; si elle ne

donne pas le secret de ce genre particulier de combustion que le soleil éprouve depuis tant de siècles, sans aucune perte sensible ni de matière, ni d'éclat? Les charbons attachés aux deux fils de la pile deviennent, en effet, incandescens, même dans le vide le plus parfait. Rien alors ne s'incorpore à leur substance, rien ne paraît en sortir. A la fin d'une expérience de ce genre, quelque durée qu'on lui ait donnée, les charbons se retrouvent quant à leur nature intime et à leur poids, dans l'état primitif.

Tout le monde sait que le platine, l'or, le cuivre, etc., n'agissent pas d'une manière sensible sur l'aiguille aimantée. Des fils de ces divers métaux attachés aux deux pôles de la pile sont dans le même cas si on les prend isolément. Au contraire, dès le moment qu'ils se touchent, une action magnétique très intense se développe. Il y a plus, pendant toute la durée de leur contact ces fils sont eux-mêmes de véritables aimans, car ils se chargent de limaille de fer, car ils communiquent une aimantation permanente aux lames d'acier qu'on place dans leur voisinage.

Lorsque la pile est très forte et que les fils au lieu de se toucher sont à quelque distance, une vive lumière unit leurs extrémités. Eh bien! cette lumière est magnétique; un aimant peut l'attirer ou la repousser. Si aujourd'hui sans y être préparés, je veux dire avec les seules connaissances de leur temps, Franklin et Coulomb m'entendaient parler d'une flamme attirable à l'aimant, un vif sentiment d'incrédulité serait certainement tout ce que je pourrais espérer de plus favorable.

Les mêmes fils, légèrement éloignés, plongeons-les

tous les deux dans un liquide, dans de l'eau pure, par exemple. Dès ce moment l'eau sera décomposée; les deux élémens gazeux qui la forment se désuniront; l'oxigène se dégagera sur la pointe même du fil aboutissant au pôle zinc; l'hydrogène, assez loin de là, à la pointe du fil partant du pôle cuivre. En s'élevant, les bulles ne quittent pas les fils sur lesquels leur développement s'opère; les deux gaz constituans pourront donc être recueillis dans deux vases séparés.

Substituons à l'eau pure un liquide tenant en dissolution des matières salines, et ce seront alors ces matières que la pile analysera. Les acides se porteront vers le pôle zinc; les alcalis iront incruster le fil du pôle cuivre.

Ce moyen d'analyse est le plus puissant que l'on connaisse. Il a récemment enrichi la science d'une multitude d'importans résultats. C'est à la pile, par exemple, qu'on est redevable de la première décomposition d'un grand nombre d'alcalis et de terres qui jusqu'alors étaient considérés comme des substances simples; c'est par la pile que tous ces corps sont devenus des oxides; que la chimie possède aujourd'hui des métaux, tels que le potassium, qui se pétrissent sous les doigts comme de la cire; qui flottent à la surface de l'eau, car ils sont plus légers qu'elle; qui s'y allument spontanément en répandant la plus vive lumière.

Ce serait ici le lieu de faire ressortir tout ce qu'il y a de mystérieux, je dirais presque d'incompréhensible, dans les décompositions opérées par l'appareil voltaïque; d'insister sur les dégagemens séparés, complètement distincts, des deux élémens gazeux désunis d'un liquide; sur les précipitations des principes constituans solides

d'une même molécule saline, qui s'opèrent dans des points du fluide dissolvant fort distincts l'un de l'autre; sur les étranges mouvemens de transport que ces divers phénomènes paraissent impliquer; mais le temps me manque. Toutefois, avant de terminer ce tableau, je remarquerai que la pile n'agit pas seulement comme moyen d'analyse : que si, en changeant beaucoup les rapports électriques des élémens des corps, elle amène souvent leur séparation complète, sa force, délicatement ménagée, est devenue au contraire, dans les mains d'un de nos confrères, le principe générateur d'un grand nombre de combinaisons dont la nature est prodigue, et que l'art jusqu'ici ne savait pas imiter.

Je disais, Messienrs, tout à l'heure avec quelque timidité, que la pile est le plus merveilleux instrument qu'ait jamais créé l'intelligence humaine. Si, dans l'énumération que vous venez d'entendre de ses diverses propriétés, ma voix n'avait pas été impuissante, je pourrais maintenant revenir sans scrupule sur mon assertion, et la regarder comme parfaitement établie.

Suivant quelques biographes, la tête de Volta, épuisée par de longs travaux et surtout par la création de la pile, se refusa à toute nouvelle production. D'autres ont vu, dans un silence obstiné de près de trente années, l'effet d'une crainte puérile, à laquelle l'illustre physicien n'aurait pas eu le courage de se soustraire. Il redoutait, dit-on, qu'en comparant ses nouvelles recherches à celles de l'électricité par contact, le public ne se hâtât d'en conclure que son intelligence s'était affaiblie. Ces deux explications sont sans doute très ingénieuses, mais elles ont le grand défaut d'être parfaitement inu-

tiles : la pile, en effet, est de 1800 ; or, deux ingénieux mémoires, l'un sur le *Phénomène de la grêle*, l'autre sur la *Périodicité des orages et le froid qui les accompagne*, n'ont été publiés que six et dix-sept années après !

Messieurs, je viens de dérouler devant vous le tableau de la brillante carrière que Volta a parcourue. J'ai essayé de caractériser les grandes découvertes dont ce puissant génie a doté les sciences physiques. Il ne me reste plus, pour me conformer à l'usage, qu'à raconter brièvement les principales circonstances de sa vie publique et privée.

Les pénibles fonctions dont Volta se trouva chargé presque au sortir de l'enfance, le retinrent dans sa ville natale jusqu'en 1777. Cette année, pour la première fois, il s'éloigna des rives pittoresques du lac de Come, et parcourut la Suisse. Son absence dura peu de semaines ; elle ne fut d'ailleurs marquée par aucune recherche importante. A Berne, Volta visita l'illustre Haller, qu'un usage immodéré de l'opium allait conduire au tombeau. De là il se rendit à Ferney, où tous les genres de mérite étaient assurés d'un bienveillant accueil. Notre immortel compatriote, dans le long entretien qu'il accorda au jeune professeur, parcourut les branches si nombreuses, si riches, si variées de la littérature italienne ; il passa en revue tant de savans, de poètes, de sculpteurs, de peintres dont cette littérature s'honore, avec une supériorité de vues, une délicatesse de goût, une sûreté de jugement qui laissèrent dans l'esprit de Volta des traces ineffaçables.

A Genève, Volta se lia d'une étroite amitié avec le

célèbre historien des Alpes, l'un des hommes les plus capables d'apprécier ses découvertes.

C'était un grand siècle, Messieurs, que celui où un voyageur, dans la même journée, sans perdre le Jura de vue, pouvait rendre hommage à Saussure, à Haller, à Jean-Jacques, à Voltaire.

Volta rentra en Italie par Aigue-Belle, apportant à ses concitoyens le précieux tubercule dont la culture, convenablement encouragée, rendra toute véritable famine impossible. Dans la Lombardie, où d'épouvantables orages détruisent en quelques minutes les céréales répandues sur de vastes étendues de pays, une matière alimentaire qui se développe, croît et mûrit au sein de la terre, à l'abri des atteintes de la grêle, était pour la population tout entière un présent inappréciable.

Volta avait écrit lui-même une relation détaillée de sa course en Suisse, mais elle était restée dans les archives lombardes. On doit sa publication récente à un usage qui, suivant toute apparence, ne sera pas adopté de sitôt dans certain pays où, sans être lapidé, un écrivain a pu appeler le mariage la plus sérieuse des choses bouffonnes. En Italie, où cet acte de notre vie est sans doute envisagé avec plus de gravité, chacun, dans sa sphère, cherche à le signaler par quelque hommage à ses concitoyens. Ce sont les noces de M. Antoine Reina, de Milan, qui, en 1827, ont fait sortir l'opuscule de Volta des cartons officiels de l'autorité, véritables catacombes où, dans tous les pays, une multitude de trésors vont s'ensevelir sans retour.

Les institutions humaines sont si étranges, que le sort, le bien-être, tout l'avenir d'un des plus grands

génies dont l'Italie puisse se glorifier, étaient à la merci de l'administrateur général de la Lombardie. En choisissant ce fonctionnaire, l'autorité, quand elle était difficile, exigeait, je le suppose, que certaines notions de finances se joignissent au nombre de quartiers de noblesse impérieusement prescrits par l'étiquette ; et voilà cependant l'homme qui devait décider, décider sans appel, Messieurs, si Volta méritait d'être transporté sur un plus vaste théâtre, ou bien si, relégué dans la petite école de Come, il serait toute sa vie privé des dispendieux appareils qui, certes, ne suppléent pas le génie, mais lui donnent une grande puissance. Le hasard, hâtons-nous de le reconnaître, corrigea à l'égard de Volta ce qu'une telle dépendance avait d'insensé. L'administrateur, comte de Firmian, était un ami des lettres. L'école de Pavie devint l'objet de ses soins assidus. Il y établit une chaire de physique, et en 1779 Volta fut appelé à la remplir. Là, pendant de longues années, une multitude de jeunes gens de tous les pays se pressèrent aux leçons de l'illustre professeur ; là, ils apprenaient, je ne dirai pas les détails de la science, car presque tous les livres les donnent, mais l'histoire philosophique des principales découvertes ; mais de subtiles corrélations qui échappent aux intelligences vulgaires ; mais une chose que très peu de personnes ont le privilége de divulguer : la marche des inventeurs.

Le langage de Volta était lucide, sans apprêt, animé quelquefois, mais toujours empreint de modestie et d'urbanité. Ces qualités, quand elles s'allient à un mérite du premier ordre, séduisent partout la jeunesse. En Italie, où les imaginations s'exaltent si aisément,

elles avaient produit un véritable enthousiasme. Le désir de se parer dans le monde du titre de disciple de Volta, contribua, pour une large part, pendant plus d'un tiers de siècle, aux grands succès de l'université du Tésin.

Le proverbial *far niente* des Italiens est strictement vrai quant aux exercices du corps. Ils voyagent peu, et dans des familles très opulentes, on trouve tel Romain que les majestueuses éruptions du Vésuve n'ont jamais arraché aux frais ombrages de sa *villa*; des Florentins instruits auxquels Saint-Pierre et le Colysée ne sont connus que par des gravures; des Milanais qui toute leur vie croiront sur parole qu'à quelques lieues de distance, il existe une immense ville et des centaines de magnifiques palais bâtis au milieu des flots. Volta ne s'éloigna lui-même des rives natales du Lario, que dans des vues scientifiques. Je ne pense pas qu'en Italie ses excursions se soient étendues jusqu'à Naples et à Rome. Si, en 1780, nous le voyons franchir les Apennins pour se rendre de Bologne à Florence, c'est qu'il a l'espoir de trouver sur la route, dans les feux de *pietra-mala*, l'occasion de soumettre à une épreuve décisive les idées qu'il a conçues sur l'origine du gaz inflammable natif. Si, en 1782, accompagné du célèbre Scarpa, il visite les capitales de l'Allemagne, de la Hollande, de l'Angleterre, de la France, c'est pour faire connaissance avec Lichtenberg, Van-Marum, Priestley, Laplace, Lavoisier; c'est pour enrichir le cabinet de Pavie de certains instrumens de recherches et de démonstrations dont les descriptions et les figures les mieux exécutées ne peuvent donner qu'une idée imparfaite.

D'après l'invitation du général Bonaparte, conquérant de l'Italie, Volta revint à Paris en 1801. Il y répéta ses expériences sur l'électricité par contact devant une commission nombreuse de l'Institut. Le premier consul voulut assister en personne à la séance dans laquelle les commissaires rendirent un compte détaillé de ces grands phénomènes. Leurs conclusions étaient à peine lues qu'il proposa de décerner à Volta une médaille en or destinée à consacrer la reconnaissance des savans français. Les usages, disons plus, les réglemens académiques ne permettaient guère de donner suite à cette demande; mais les réglemens sont faits pour des circonstances ordinaires, et le professeur de Pavie venait de se placer hors de ligne. On vota donc la médaille par acclamation; et comme Bonaparte ne faisait rien à demi, le savant voyageur reçut le même jour, sur les fonds de l'État, une somme de 2000 écus pour ses frais de route. La fondation d'un prix de soixante mille francs en faveur de celui qui imprimerait aux sciences de l'électricité ou du magnétisme une impulsion comparable à celle que la première de ces sciences reçut des mains de Franklin et de Volta, n'est pas un signe moins caractéristique de l'enthousiasme que le grand capitaine avait éprouvé. Cette impression fut durable. Le professeur de Pavie était devenu pour Napoléon le type du génie. Aussi le vit-on, coup sur coup, décoré des croix de la Légion-d'Honneur et de la Couronne de Fer; nommé membre de la consulte italienne; élevé à la dignité de comte et à celle de sénateur du royaume lombard. Quand l'Institut italien se présentait au palais, si Volta, par hasard, ne se trouvait pas sur les premiers rangs, les

brusques questions : « Où est Volta ? serait-il malade? pourquoi n'est-il pas venu? » montraient avec trop d'évidence, peut-être, qu'aux yeux du souverain les autres membres, malgré tout leur savoir, n'étaient que de simples satellites de l'inventeur de la pile. « Je ne saurais consentir, disait Napoléon en 1804, à la retraite de Volta. Si ses fonctions de professeur le fatiguent, il faut les réduire. Qu'il n'ait, si l'on veut, qu'une seule leçon à faire par an; mais l'Université de Pavie serait frappée au cœur le jour où je permettrais qu'un nom aussi illustre disparût de la liste de ses membres; d'ailleurs, ajoutait-il, un bon général doit mourir au champ d'honneur. » Le bon général trouva l'argument irrésistible, et la jeunesse italienne, dont il était l'idole, put jouir encore quelques années de ses admirables leçons.

Newton, durant sa carrière parlementaire, ne prit, dit-on, la parole qu'une seule fois, et ce fut pour inviter l'huissier de la Chambre des Communes à fermer une fenêtre dont le courant d'air aurait pu enrhumer l'orateur qui discourait alors. Si les huissiers de Lyon, pendant la Consulte italienne; si les huissiers du Sénat, à Milan, avaient été moins soigneux, peut-être que, par bonté d'âme, Volta, ne fût-ce qu'un moment, aurait vaincu son extrême réserve; mais l'occasion manqua, et l'illustre physicien sera inévitablement rangé dans la catégorie de ces personnages qui, timides ou indifférens, traversent pendant de longues révolutions les assemblées populaires les plus animées, sans émettre un avis, sans proférer un seul mot.

On a dit que le bonheur, comme les corps matériels, se compose d'élémens insensibles. Si cette pensée de

Franklin est juste, Volta fut heureux. Livré tout entier, malgré d'éminentes dignités politiques, aux travaux de cabinet, rien ne troubla sa tranquillité. Sous la loi de Solon, on l'aurait même banni, car aucun des partis qui, pendant près d'un quart de siècle, agitèrent la Lombardie, ne put se vanter de le compter dans ses rangs. Le nom de l'illustre professeur ne reparaissait après la tempête que comme une parure pour les autorités du jour. Dans l'intimité même, Volta avait la plus vive répugnance pour toute conversation relative aux affaires publiques; il ne se faisait aucun scrupule d'y couper court, dès qu'il en trouvait l'occasion, par un de ces jeux de mots qu'en Italie on appelle *freddure*, et en France calembourg. Il faut croire qu'à cet égard une longue habitude ne rend pas infaillible, car plusieurs des *freddure* du grand physicien, qu'on n'a pas dédaigné de citer, sont loin d'être aussi irréprochables que ses expériences.

Volta s'était marié en 1794, à l'âge de quarante-neuf ans, avec mademoiselle Thérèse Peregrini. Il en a eu trois fils : deux lui ont survécu; l'autre mourut à dix-huit ans, au moment où il faisait concevoir les plus brillantes espérances. Ce malheur est, je crois, le seul que notre philosophe ait éprouvé pendant sa longue carrière. Ses découvertes étaient sans doute trop brillantes pour n'avoir pas éveillé l'envie; mais elle n'osa pas les attaquer, même sous son déguisement le plus habituel : jamais elle n'en contesta la nouveauté.

Les discussions de priorité ont été de tout temps le supplice des inventeurs. La haine, car c'est le sentiment qui ordinairement les fait naître, n'est pas difficile dans

le choix des moyens d'attaque. Quand les preuves lui manquent, le sarcasme devient son arme de prédilection, et elle n'a que trop souvent le cruel avantage de le rendre incisif. On rapporte qu'Harvey, qui avait résisté avec constance aux nombreuses critiques dont sa grande découverte fut l'objet, perdit totalement courage lorsque certains adversaires, sous la forme d'une concession, déclarèrent qu'ils lui reconnaissaient le mérite d'*avoir fait circuler la circulation du sang*. Félicitons-nous, Messieurs, que Volta n'ait jamais essuyé de pareils débats; félicitons ses compatriotes de les lui avoir épargnés. L'école bolonaise crut long-temps sans doute à l'existence d'une électricité animale. D'honorables sentimens de nationalité lui firent désirer que la découverte de Galvani restât entière; qu'elle ne rentrât pas, comme cas particulier, dans les grands phénomènes de l'électricité voltaïque; et, toutefois, jamais elle ne parla de ces phénomènes qu'avec admiration; jamais une bouche italienne ne prononça le nom de l'inventeur de la pile sans l'accompagner des témoignages les moins équivoques d'estime et de profond respect; sans l'unir à un mot bien expressif dans sa simplicité, bien doux surtout aux oreilles d'un citoyen; jamais, depuis Rovérédo jusqu'à Messine, les gens instruits n'appelèrent le physicien de Pavie que *nostro* Volta.

J'ai dit de quelles dignités Napoléon le revêtit. Toutes les grandes académies de l'Europe l'avaient déjà appelé dans leur sein. Il était l'un des huit associés étrangers de la première classe de l'Institut. Tant d'honneurs n'éveillèrent jamais dans l'âme de Volta un mouvement d'orgueil. La petite ville de Come fut constamment son

séjour favori. Les offres séduisantes et réitérées de la Russie ne purent le déterminer à échanger le beau ciel du Milanais contre les brumes de la Newa.

Intelligence forte et rapide, idées grandes et justes, caractère affectueux et sincère, telles étaient les qualités dominantes de l'illustre professeur. L'ambition, la soif de l'or, l'esprit de rivalité ne dictèrent aucune de ses actions. Chez lui l'amour de l'étude, c'est l'unique passion qu'il ait éprouvée, resta pur de toute alliance mondaine.

Volta avait une taille élevée, des traits nobles et réguliers comme ceux d'une statue antique, un front large que de laborieuses méditations avaient profondément sillonné, un regard où se peignaient également le calme de l'âme et la pénétration de l'esprit. Ses manières conservèrent quelques traces d'habitudes campagnardes contractées dans la jeunesse. Bien des personnes se rappellent avoir vu Volta à Paris, entrer journellement chez les boulangers, et manger ensuite dans la rue, en se promenant, les gros pains qu'il venait d'acheter, sans même se douter qu'on pourrait en faire la remarque. On me pardonnera, je l'espère, tant de minutieuses particularités. Fontenelle n'a-t-il pas raconté que Newton avait une épaisse chevelure, qu'il ne se servit jamais de lunettes, et qu'il ne perdit qu'une seule dent? D'aussi grands noms justifient et ennoblissent les plus petits détails!

Lorsque Volta quitta définitivement, en 1819, la charge dont il était revêtu dans l'Université du Tésin, il se retira à Come. A partir de cette époque, toutes ses relations avec le monde scientifique cessèrent. A peine

recevait-il quelques-uns des nombreux voyageurs qui, attirés par sa grande renommée, allaient lui présenter leurs hommages. En 1823, une légère attaque d'apoplexie amena de graves symptômes. Les prompts secours de la médecine parviurent à les dissiper. Quatre ans après, en 1827, au commencement de mars, le vénérable vieillard fut atteint d'une fièvre qui, en peu de jours, anéantit le reste de ses forces. Le 5 de ce même mois, il s'éteignit sans douleur. Il était alors âgé de quatre-vingt-deux ans et quinze jours.

Come célébra les obsèques de Volta avec une grande pompe. Les professeurs et les élèves du lycée, les amis des sciences, tous les habitans éclairés de la ville et des environs s'empressèrent d'accompagner jusqu'à leur dernière demeure les restes mortels du savant illustre, du vertueux père de famille, du citoyen charitable. Le beau monument qu'ils ont élevé à sa mémoire, près du pittoresque village de *Camnago*, d'où la famille de Volta était originaire, témoigne d'une manière éclatante de la sincérité de leurs regrets. Au reste, l'Italie tout entière s'associa au deuil du Milanais. De ce côté-ci des Alpes, l'impression fut beaucoup moins vive. Ceux qui ont paru s'en étonner, avaient-ils remarqué que le même jour, que presqu'à la même heure, la France avait perdu l'auteur de la *Mécanique céleste?* Volta, depuis six ans, n'existait plus que pour sa famille. Sa vive intelligence était presque éteinte. Les noms d'électrophore, de condensateur, le nom même de la pile, n'avaient plus le privilége de faire battre son cœur! Laplace, au contraire, conserva jusqu'à son dernier jour cette ardeur, cette vivacité d'esprit, cet amour passionné pour les décou-

vertes scientifiques, qui pendant plus d'un demi-siècle le rendirent l'âme de vos réunions. Lorsque la mort le surprit à l'âge de soixante-dix-huit ans, il publiait une suite au cinquième volume de son grand ouvrage. En réfléchissant à l'immensité d'une telle perte, on reconnaîtra, je ne saurais en douter, qu'il y a eu quelque injustice à reprocher à l'Académie d'avoir, au premier moment, concentré toutes ses pensées sur le coup funeste qui venait de la frapper. Quant à moi, Messieurs, qui n'ai jamais pu me méprendre sur vos sentimens, toute ma crainte aujourd'hui est de n'avoir pas su faire ressortir au gré de vos désirs les immenses services rendus aux sciences par l'illustre professeur de Pavie. Je me flatte, en tout cas, qu'on ne l'imputera pas à un manque de conviction. Dans ces momens de douce rêverie, où, passant en revue tous les travaux contemporains, chacun, suivant ses habitudes, ses goûts, la direction de son esprit, choisit avec tant de discernement celui de ces travaux dont il voudrait de préférence être l'auteur, la mécanique céleste et la pile voltaïque venaient à la fois et toujours sur la même ligne s'offrir à ma pensée! Un académicien voué à l'étude des astres ne pourrait pas donner un plus vif témoignage de l'admiration profonde que lui ont toujours inspirée les immortelles découvertes de Volta.

La place d'associé étranger, que la mort de Volta laissa vacante, a été remplie par le docteur Thomas Young. Les corps académiques sont heureux, Messieurs, lorsqu'en se recrutant, ils peuvent ainsi faire succéder le génie au génie!

FIN DU TOME CINQUANTE-QUATRIÈME.

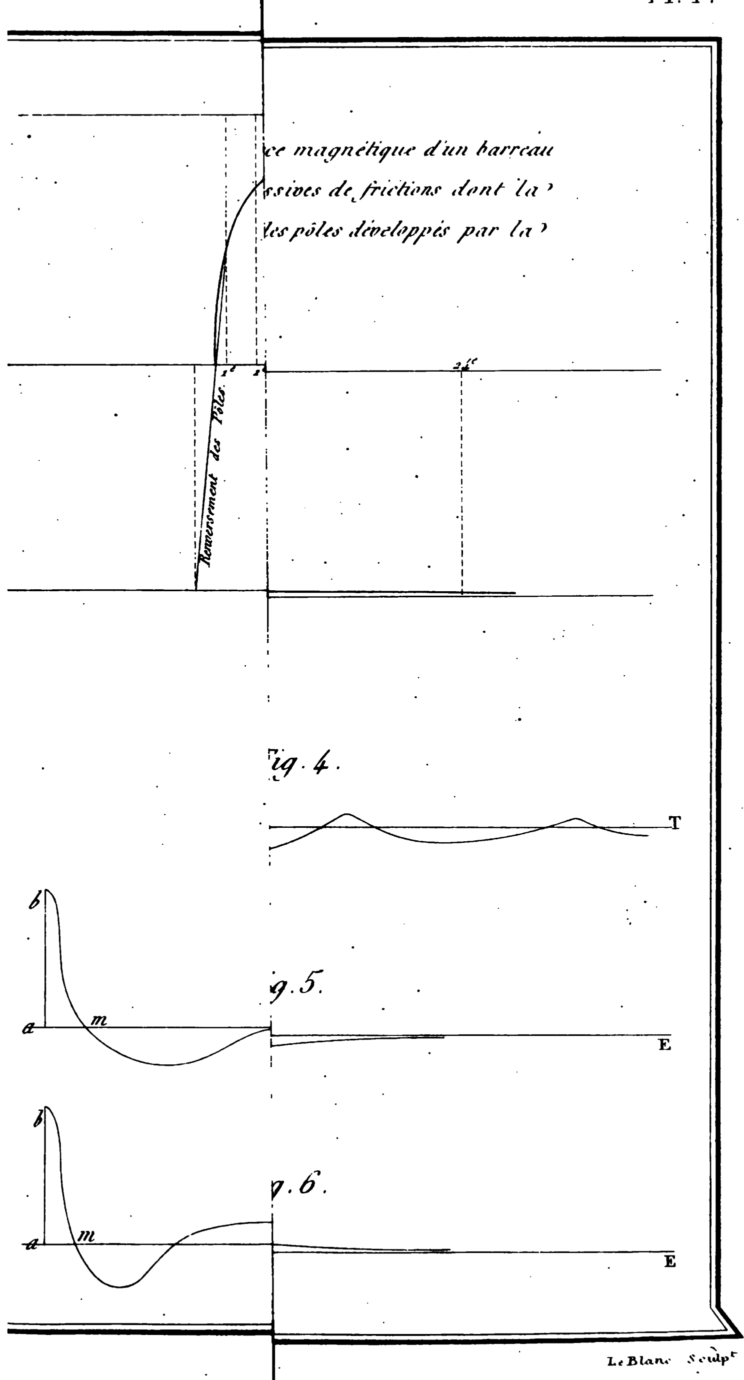
OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTRE. maxim.	minim.	ÉTAT DU CIEL à midi.	VENTS à midi.
1	766,10	+ 5,5	100	765,80	+ 8.5	97	765,44	+ 9,0	98	764,13	+ 9,0	100	+ 9,0	+ 4,2	Pluie fine	S.
2	762,54	+10,4	100	762,23	+10,2	100	760,90	+10,3	100	761,10	+ 7,5	100	+11,3	+ 7,5	Couvert, brouillard.	S. O.
3	761,83	+ 6,0	96	761,54	+ 9,0	86	760,74	+ 8,5	98	760,60	+ 8,7	98	+ 9,0	+ 5,0	Couvert.	S. O.
4	757,10	+ 8,8	90	756,34	+10,5	88	755,06	+10,0	98	753,80	+11,0	100	+11,0	+ 8,3	Couvert.	S. O.
5	750,00	+11,5	95	748,78	+12,2	98	749,12	+ 9,2	99	751,20	+ 6,2	89	+12,2	+ 6,2	Pluie fine, brouillard.	S. O. fort.
6	751,83	+ 6,0	90	753,80	+ 8,0	68	755,24	+ 7,3	70	758,72	+ 5,9	89	+ 8,0	+ 5,5	Nuageux.	S. O.
7	753,73	+ 8,1	100	750,02	+ 9,7	95	748,30	+11,9	81	755,14	+ 8,2	[illegible]	+11,9	+ 7,5	Pluie par intervalle.	S. O. fort.
8	761,50	+ 5,1	94	762,20	+ 7,8	82	762,74	+ 6,5	90	762,83	+ 5,3	100	+ 7,8	+ 4,3	Nuageux.	O.
9	755,35	+ 9,7	99	755,00	+11,9	91	754,50	+12,5	90	754,70	+12,1	92	+12,5	+ 8,0	Couvert.	O. S. O.
10	756,25	+ 9,0	100	756,30	+10,0	100	755,73	+ 9,0	100	753,57	+ 9,0	100	+11,8	+ 9,0	Couvert, brouillard.	O.
11	753,40	+ 5,7	77	754,80	+ 7,2	70	754,30	+ 7,2	60	750,50	+ 4,0	94	+ 7,2	+ 4,0	Nuages.	O. N. O. fort.
12	753,20	+ 1,8	90	753,22	+ 3,8	80	753,17	+ 4,5	68	755,40	+ 1,5	90	+ 4,5	+ 1,0	Pluie, neige.	O.
13	758,95	+ 1,0	89	759,27	+ 4,2	76	759,95	+ 4,9	59	762,47	+ 0,7	98	+ 4,9	− 0,2	Nuageux.	O.
14	763,10	+ 5,4	100	762,82	+ 7,8	91	762,48	+ 8,3	81	763,00	+ 7,3	100	+ 8,3	+ 3,0	Couvert.	O. S. O.
15	764,03	+ 7,2	95	763,80	+ 9,2	55	763,08	+ 8,7	85	762,17	+ 7,7	93	+ 9,2	+ 6,7	Nuageux.	S. O.
16	759,38	+ 9,1	87	758,00	+10,0	79	756,10	+ 9,8	84	751,63	+ 8,8	91	+10,0	+ 7,5	Couvert.	S. O.
17	750,86	+ 5,9	75	751,90	+ 8,2	67	753,03	+ 7,2	71	756,00	+ 6,7	82	+ 8,2	+ 5,7	Nuageux.	O. S. O. fort.
18	750,06	+10,0	100	750,94	+12,5	95	752,90	+12,0	95	757,50	+11,3	94	+12,5	+ 8,8	Pluie.	S. O. fort.
19	759,40	+11,0	90	758,77	+12,0	94	757,24	+12,0	89	753,16	+10,0	94	+12,0	+10,0	Pluie fine.	S. O.
20	751,97	+ 8,5	81	752,81	+ 9,8	74	752,40	+10,0	69	753,21	+ 8,3	85	+10,0	+ 7,8	Nuageux.	O. S. O. fort.
21	741,28	+ 8,7	100	745,08	+ 7,0	79	747,10	+ 6,7	83	754,47	+ 4,2	79	+ 9,7	+ 4,2	Nuageux.	O. N. O.
22	[illegible]	+ 3,8	99	751,37	+ 5,0	96	747,40	+ 5,0	98	745,22	+ 5,0	100	+ 5,0	+ 2,9	Pluie, brouillard.	S.
23	745,78	+11,2	100	744,20	+12,2	100	743,72	+12,7	95	747,53	+10,2	75	+12,7	+10,2	Pluie continuelle.	S. S. O.
24	747,00	+ 8,8	100	745,00	+11,9	88	745,32	+11,1	78	747,14	+ 8,3	99	+11,9	+ 8,3	Très-nuageux.	S. O.
25	745,70	+ 9,2	90	746,67	+10,9	82	747,90	+ 9,2	93	754,70	+ 6,5	87	+10,9	+ 6,5	Très-nuageux.	O. S. O.
26	763,25	+ 4,3	96	763,72	+ 6,3	82	763,44	+ 6,5	70	761,40	+ 3,0	80	+ 6,5	+ 3,0	Beau.	O très faible.
27	757,47	+ 5,5	99	756,18	+ 7,0	100	755,70	+ 8,5	98	756,53	+ 5,7	100	+ 8,5	+ 3,7	Pluie, brouillard.	S. O.
28	757,62	+ 4,8	90	759,98	+ 6,3	76	760,80	+ 6,0	79	761,04	+ 6,0	99	+ 6,3	+ 4,5	Nuageux.	O.
29	756,75	+10,2	99	765,85	+12,2	98	757,50	+11,7	88	758,30	+10,5	92	+12,2	+ 9,2	Couvert.	O. S. O.
30	756,50	+11,5	96	755,27	+13,0	94	754,70	+13,4	92	757,23	+12,5	94	+14,0	+11,2	Couvert.	O. S. O.
31	756,40	+11,0	100	754,53	+12,7	95	751,46	+13,2	93	753,12	+ 7,2	88	+13,2	+ 7,2	Couvert.	S. O. fort.
1	757,62	+ 8,0	96	757,20	+ 9,8	91	756,78	+ 9,4	92	757,58	+ 8,3	95	+10,5	+ 6,6	Moyennes du 1 au 10.	Pluie en cent.
2	756,44	+ 6,5	88	756,63	+ 8,5	81	756,46	+ 8,5	76	756,53	+ 6,6	93	+ 8,7	+ 5,4	Moyennes du 11 au 20.	Cour. 9,880
3	752,86	+ 8,1	97	752,62	+ 9,5	90	752,27	+ 9,5	88	754,54	+ 7,2	90	+10,1	+ 6,4	Moyennes du 21 au 31	Terrasse 8,680
	755,55	+ 7,5	94	755,39	+ 9,3	87	755,08	+ 9,1	86	756,06	+ 7,4	92	+ 9,7	+ 6,1	Moyennes du mois, +7,9.	

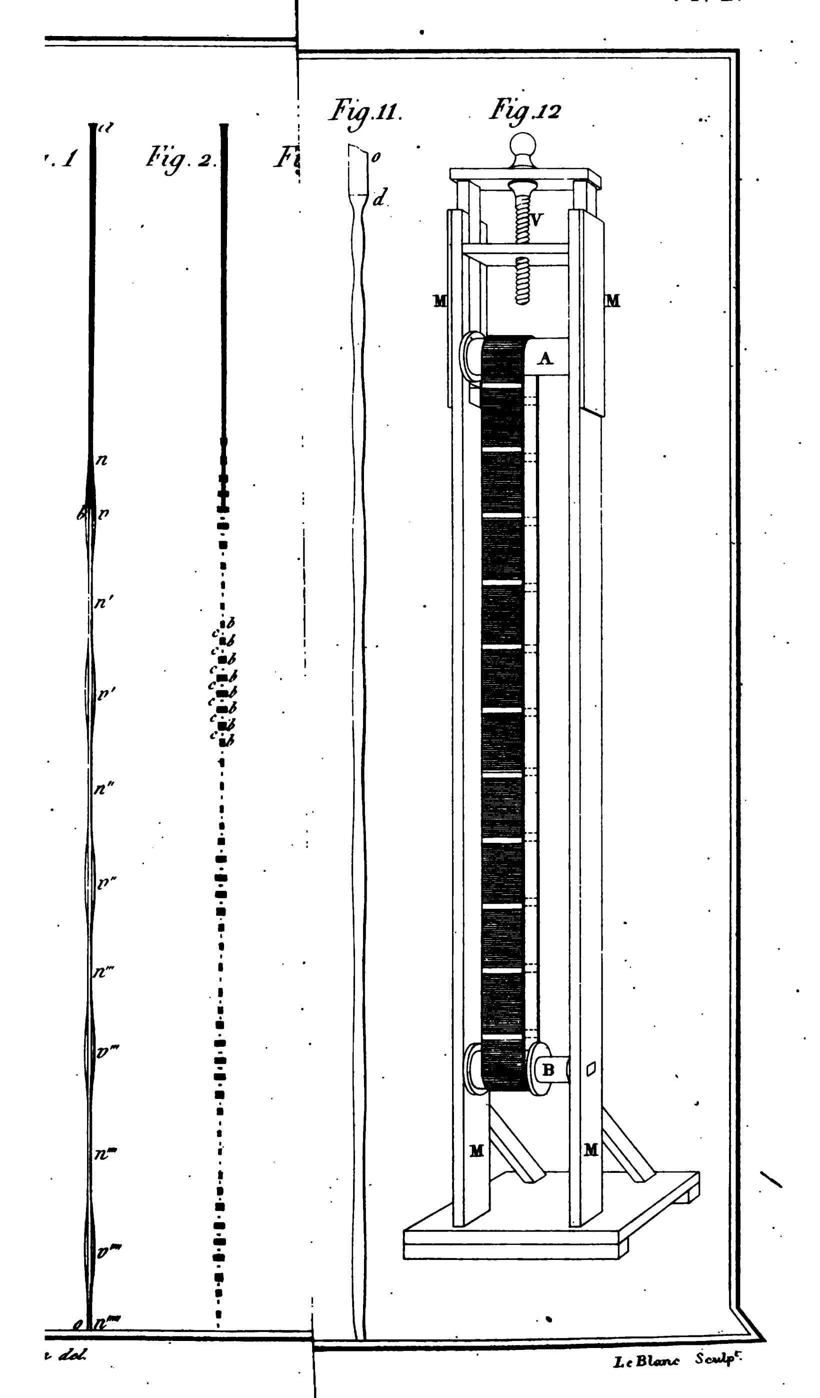
TABLE

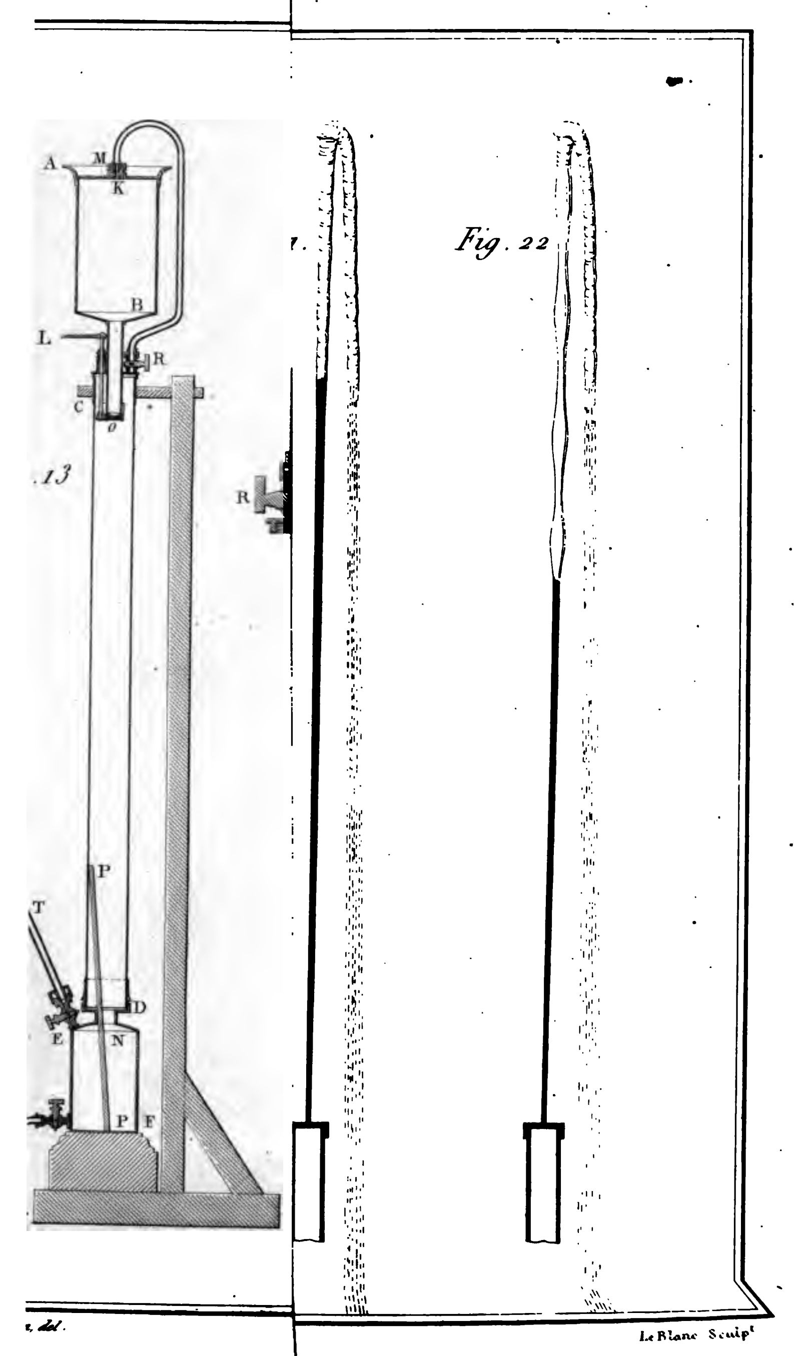
DES MATIÈRES CONTENUES DANS CE VOLUME.

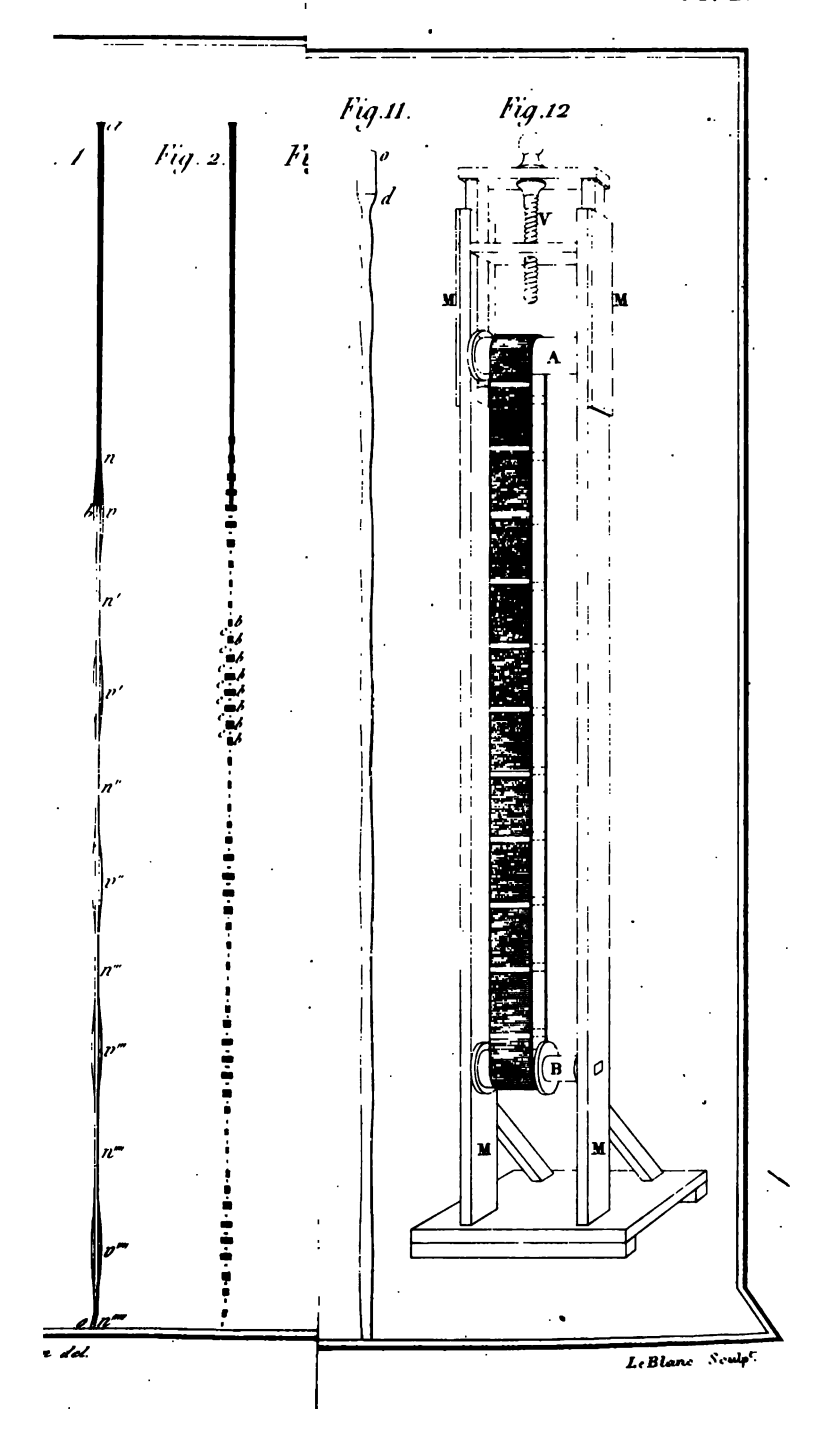
FIN DE LA TABLE DU CINQUANTE-QUATRIÈME VOLUME.

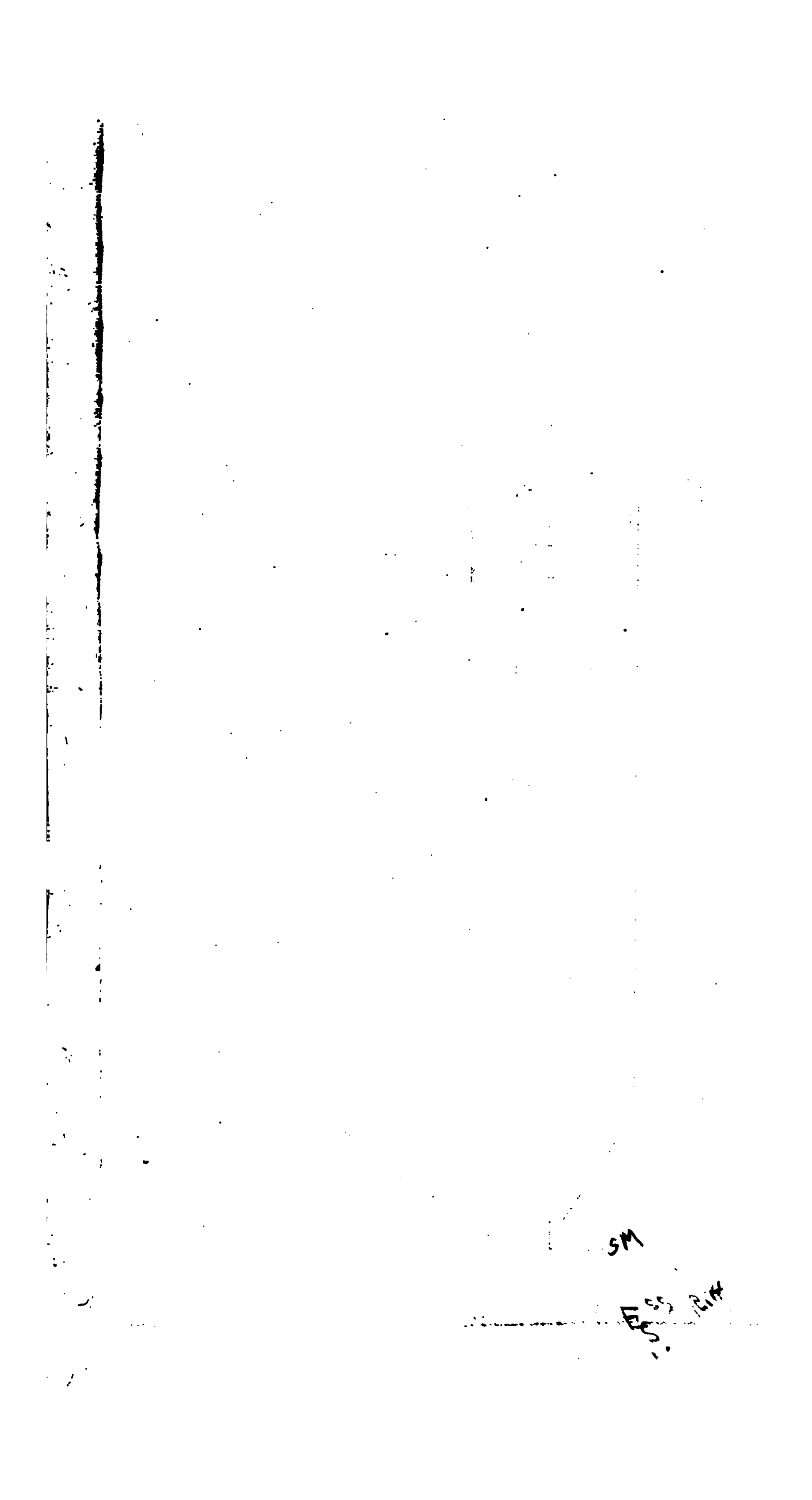


Le Blanc Sculp^t


.1
Fig. 2.
Fi
Fig.11.
Fig.12
o
d
V
M
M
A
B
M
M
n
n'
n''
n'''
n''''
v'
v''
v'''
v''''
b
c
e del.
Le Blanc Sculp.t


A
M
K
B
L
R
C
o
.13
R
P
T
D
E
N
P
F
Fig. 22


Fig. 2.
Fig.11.
Fig.12
V
M
A
B
n
n'
n''
n'''
n''''
b
o
d


SM

